
Aufbau einer Apparatur zur Herstellung massenselektierter Nanopartikel: Inbetriebnahme und erste Anwendungen

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
vorgelegte Dissertation von Stephan Krähling, M.Sc. aus Rüsselsheim

Darmstadt, 2016 — D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Chemie
Eduard-Zintl Institut für Anorganische
und Physikalische Chemie

Aufbau einer Apparatur zur Herstellung
massenselektierter Nanopartikel: Inbetriebnahme und
erste Anwendungen

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Stephan Krähling, M.Sc.
aus Rüsselsheim

Referent:	Prof. Dr. Rolf Schäfer
Korreferent:	Prof. Dr. Christian Hess

Tag der Einreichung:	10. Mai 2016
Tag der mündlichen Prüfung:	04. Juli 2016

Darmstadt 2016

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt den Aufbau sowie die Charakterisierung und Anwendung einer Molekularstrahlapparatur im Hoch- und Ultrahochvakuum zur Herstellung und Deposition kleiner Metallcluster.

Zunächst wird der Aufbau der Apparatur und insbesondere die neu entwickelte Clusterquelle im Detail beschrieben. Die verschiedenen Betriebsparameter der Quelle und der Ionenoptik werden umfassend charakterisiert, sodass Richtlinien für den Betrieb der Apparatur abgeleitet werden können. Dies ist im Laboralltag besonders wichtig, um hohe Depositionsraten zu ermöglichen. Dabei wurde auch die Homogenität der hergestellten Proben beziehungsweise des Clusterstrahls mittels Rastertunnelmikroskopie, Röntgenphotoelektronenspektroskopie und *in-situ* Ionenstommessungen untersucht. Die beobachteten Strahlprofile und Clusterverteilungen sind dabei häufig sehr inhomogen, sodass zukünftig eine Möglichkeit zur Kontrolle und Optimierung des Strahlprofils geschaffen werden muss.

Die Leistungsfähigkeit der Apparatur hinsichtlich der Deposition von intakten, massenselektierten Ag_N -, Pt_N - und Au_N -Clusterkationen wird mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht. Hierbei kann neben dem Einfluss des Substrats ein eindeutiger Trend bezüglich steigender Bindungsenergie der Photoelektronen mit sinkender Clustergröße beobachtet werden. Darüber hinaus wurden auch die Auswirkungen einer erhöhten Einschlagsenergie der Cluster während der Deposition studiert. Die erhaltenen Ergebnisse verdeutlichen, dass der zuvor beobachtete Größeneffekt im Falle von Pt_N auf HOPG durch eine Implantation der Cluster teilweise aufgehoben wird. Mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie konnte somit gezeigt werden, dass eine Deposition von isolierten, massenselektierten Clustern möglich ist und die aufgebaute Apparatur ein leistungsfähiges Werkzeug zur Deposition verschiedener Clusterspezies auf einer Vielzahl von Substraten mit kontrollierbarer Einschlagsenergie ist.

*Der Mensch denkt über vieles nach
und macht seine Pläne, das letzte
Wort aber hat Gott.*

Die Bibel, Sprüche 16,1

Danksagung

Mein Dank gilt an erster Stelle Prof. Dr. Rolf Schäfer für die Möglichkeit diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe durchführen zu können, für die sehr gute Betreuung, Offenheit für sämtlich Fragen und stete Hilfsbereitschaft.

Der gesamten Arbeitsgruppe Schäfer mit allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern möchte ich für eine schöne gemeinsame Zeit, geteilte Freude und Frust und vieles mehr danken. Sie haben dazu beigetragen, dass die Zeit dieser Arbeit eine wirklich sehr schöne war und dieses Projekt überhaupt gelingen konnte. Insbesondere möchte ich an dieser Stelle Benjamin Waldschmidt und Benjamin Elger erwähnen. Danke für die gute Zusammenarbeit im Labor und beim Aufbau der Apparatur. Florian Neuberger und Joachim Klett gilt mein Dank für die zahlreichen gemeinsamen Messungen. Darüber hinaus gilt mein Dank Frau Heike Hoffmann, Peter Hörtz, Armin Shayeghi, Daniel Götz, Oxana Upir, Martin Gleditzsch, Marc Jäger, Urban Rohrmann, Sven Heiles, Alexander Schießler und Ulrich Lumb. Für die Unterstützung bei zahlreichen Messungen im Labor gilt mein Dank Lucas Hüfner, Julian Baranyai und Torben Schmidt.

Ohne die Arbeit der Werkstätten des Fachbereichs wäre diese Arbeit nicht ohne Weiteres möglich gewesen. Stellvertretend danke ich an dieser Stelle Herrn Jung, Herrn Schwarz sowie Herrn Ühlken und Herrn Gotzmann.

Meiner Familie, insbesondere Andrea, Simon und Mira sowie meinen Eltern, sei an dieser Stelle besonders gedankt. Ohne ihre Unterstützung und aufbauenden Worte wäre diese Arbeit niemals fertig geworden.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Experimenteller Aufbau und theoretische Grundlagen	5
2.1	Übersicht	5
2.2	Vakuumsystem	8
2.3	Prinzip der Clustererzeugung	9
2.4	Clusterwachstum	12
2.5	Konstruktion der Clusterquelle	14
2.5.1	Anforderungsprofil	14
2.5.2	Konstruktion	14
2.6	Ionenoptik und Massenselektion	19
2.7	Quadrupolionendeflektor (QID)	20
2.8	Detektion und Deposition der Cluster	23
2.9	Steuerung und Automatisierung	24
2.10	Charakterisierungsmethoden	26
2.10.1	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	26
2.10.2	Rastertunnelmikroskopie (STM)	32
3	Charakterisierung der Clusterquelle und Ionenoptik	35
3.1	Betriebsparameter der Clusterquelle	35
3.1.1	Einfluss der Aggregationslänge	35
3.1.2	Variation der Gasflüsse	38
3.1.3	Bedeutung der Sputterleistung	43
3.1.4	Auswirkung der Aggregationstemperatur	46
3.1.5	Zusammenfassende Betrachtung	50
3.2	Bedeutung der Ionenoptik	51
3.2.1	Erste elektrostatische Linse	52
3.2.2	Quadrupolmassenfilter	54
3.2.3	Dritte elektrostatische Linse	56
3.2.4	Elektroden des Quadrupolionendeflektors	58
3.2.5	Zusammenfassende Betrachtung	63
3.3	Homogenität der Proben	65

3.3.1	STM-Charakterisierung	65
3.3.2	XPS-Charakterisierung	70
3.3.3	<i>in-situ</i> Ionenstrommessung des Strahlprofils	71
3.3.4	Konsequenzen	76
3.4	Kinetische Energie der Cluster	79
4	Röntgenphotoelektronenspektroskopie an Clustern auf Oberflächen	83
4.1	Einfluss von Einschlagsenergie und Clustergröße von Ag_N auf HOPG .	83
4.2	Auswirkungen der Einschlagsenergie und Clustergröße von Pt_N auf HOPG	87
4.3	Einfluss des Substrats und der Clusterspezies	93
4.4	Zusammenfassende Betrachtung	97
5	Zusammenfassung & Ausblick	99
6	Literaturverzeichnis	103
7	Anhang	111
7.1	Umrechnungstabelle Massendurchflussregler	111
7.2	Depositionsparameter	112
7.2.1	Ag_N auf HOPG	112
7.2.2	Pt_N auf HOPG	114
7.2.3	Au_N auf Si/SiO_2	118
7.2.4	Pt_N auf Si/SiO_2	120

1 Einleitung

Nanomaterialien stellen eine in den letzten Jahren mehr und mehr an Bedeutung gewinnende Klasse an Materialien dar. Ihre besonderen Eigenschaften führen zur Anwendung in vielen verschiedenen Bereichen, wie beispielsweise der Katalyse, Medizin, Datenspeicherung und Oberflächenfunktionalisierung. [1, 2] Das Verständnis des grundlegenden Verhaltens solcher Systeme ist dabei von fundamentaler Bedeutung, da nur so gezielt Materialien mit spezifischen Eigenschaften hergestellt werden können. In dieser Hinsicht ist die Untersuchung kleiner Metallcluster auf definierten Oberflächen von großem Interesse, besonders wenn die katalytischen Eigenschaften dieser Materialien studiert werden sollen. [3] Hierdurch können Modellsysteme aus grössenselektierten Clustern auf wohldefinierten, wenn nötig einkristallinen, Oberflächen studiert werden. In Kombination mit quantenchemischen Rechnungen kann die elektronische Struktur von Clustern auf einer Oberfläche auch theoretisch analysiert werden, sodass ein umfassendes Bild der Eigenschaften eines solchen Modellsystems gezeichnet werden kann.

Metallcluster sind dabei ein Forschungsfeld, das auch für sich genommen ein großes Interesse weckt, da es erlaubt, den Übergang vom Atom hin zum Festkörper zu studieren und die Ausbildung der Festkörpereigenschaften zu beobachten. Gerade kleine Cluster bestehend aus weniger als 100 Atomen nehmen dabei eine Sonderstellung ein, da sie sich in ihrem Verhalten vom Atom und vom Festkörper unterscheiden. Dieses ändert sich häufig auch sprunghaft mit der Clustergröße. Nichtsdestotrotz sind viele dieser Phänomene gut untersucht, sodass ein umfassendes Verständnis für das Clusterregime, zumindest für isolierte Cluster in der Gasphase, auch in katalytischer Hinsicht vorhanden ist. [4–6]

Treten Cluster in Wechselwirkung mit Oberflächen, werden weitere Effekte wichtig, die letztlich durch die Interaktion des Cluster mit der Oberfläche bestimmt werden. Dieses weite Feld an optimierbaren und in gewissen Grenzen einstellbaren Eigenschaftsprofilen des kombinierten Systems Cluster/Nanopartikel und Festkörperoberfläche stellt den Gegenstand aktueller intensiver Forschung dar. [1, 2, 7] So wurden beispielsweise bereits die katalytischen Eigenschaften zahlreicher Clusterspezies auf verschiedenen Substraten untersucht, Trends hinsichtlich der Clustergröße abgeleitet und in Kombination mit quantenchemischen Rechnungen betrachtet. [8, 9] Beispiele hierzu sind Studien zur katalytischen Oxidation von Kohlenstoffmonoxid an Au_N -, Pt_N - und Pd_N -Clustern auf Titandioxid [10–14] und Au_N , Pt_N -,

Pd_N - sowie Rh_N -Clustern auf Magnesiumoxid [15–19]. Ag_N -Cluster wurden darüber hinaus hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität für die Propylen-Oxidation untersucht. [20] Weitere Studien wurden zur Acetylenpolymerisation an Pd_N -Clustern und Kohlenstoffmonoxidoxidation an Au_N -Clustern durchgeführt. [3] Abbet et al. beschreiben die katalytischen Eigenschaften geträgerter Pd_N -Cluster hinsichtlich der Acetylen-Cyclotrimerisation [21,22] und Haruta die katalytischen Eigenschaften von Au -Nanopartikeln für verschiedene Reaktionen. [23]

Aktuelle Fragestellungen im Bereich der regenerativen Energieversorgung drehen sich um die Optimierung der katalytischen Prozesse im Kontext der photochemischen Wasserspaltung und Energieerzeugung mittels Brennstoffzellen. [24–28] Nanopartikel werden hierbei häufig als vielversprechende Katalysatoren eingesetzt, die durch ihre hohe Aktivität eine beträchtliche Einsparung an Edelmetall ermöglichen. Auch im Rahmen von Solarzellen können Cluster gewinnbringend integriert werden und die Effizienz solcher Zellen steigern. [29] Weiterhin kann die Funktionalisierung von Oberflächen gerade im Bereich der Medizin mit Hilfe von Clustern erfolgen. Diese können beispielsweise als Ankerpunkte für Proteine und andere Biomoleküle auf einer Oberfläche dienen. [30, 31] Interessant ist auch der Einsatz im Bereich der Krebsdiagnostik und -therapie. Hier können mit Liganden funktionalisierte Eisenoxidnanopartikel mit para- oder superparamagnetischen Eigenschaften eingesetzt werden, um bevorzugt von Krebszellen aufgenommen oder an diese angelagert zu werden. Dadurch lässt sich ein Tumor im Rahmen einer Magnetresonanztomographie-Untersuchung besser abbilden. Die Nanopartikel wirken dabei als Kontrastmittel. Durch Anlegen eines magnetischen Wechselfelds kann jedoch auf diese Weise auch gezielt Energie in das markierte Gewebe eingetragen werden, sodass Temperaturen über 40 °C erreicht werden können. Dieser Prozess ist als Hyperthermie bekannt und führt zum Absterben des behandelten Gewebes. [32–34] Silbernanopartikel besitzen auf Grund ihrer antimikrobiellen Eigenschaften ein breites Anwendungsspektrum. Beispiele sind Beschichtungen für medizinische Produkte, Wasserfilter, Reinigungstücher, Sprays und viele andere Endverbraucherprodukte, obgleich das Gefahrenpotential auf Grund von Nanotoxizität nicht vollständig geklärt ist. Darüber hinaus zeigen Silbernanopartikel auch eine entzündungshemmende Wirkung. [35] Die magnetischen und optischen Eigenschaften von geträgerten Clustern sind in vielerlei Hinsicht ebenfalls interessant. Hier sind beispielsweise die magnetische und optische Speicherung von Daten zu nennen. [36–38] Der Einsatz als chemische oder biologische Sensoren ist ebenfalls eine interessante Anwendung. [29]

Geträgerte Cluster stellen damit ein weitläufiges und spannendes Forschungsfeld dar, das zur Entwicklung neuartiger Materialien mit verbessertem Eigenschaftspro-

fil in vielen Bereichen führen kann. Diese reichen vom alltäglichen Leben bis hin zu industriellen Prozessen und medizinischen Anwendungen. Dies macht deutlich, dass die zugrundeliegenden Fragestellungen nur interdisziplinär bearbeitet werden können und unterstreicht die Notwendigkeit einer schnellen und kosteneffizienten Herstellung wohldefinierter Modellsysteme. Denkbar und bekannt sind dabei verschiedene Syntheserouten. Ein möglicher Syntheseweg nutzt nasschemische Methoden, um Nanopartikel aus Vorläufermolekülen oder elektrochemisch herzustellen. Hier sind vielfältige Verfahren in der Literatur bekannt. [29, 39–42] Komplementär sind physikalische Ansätze im Hoch- und Ultrahochvakuum. Atome aus der Gasphase werden dabei auf Oberflächen abgeschieden, sodass Cluster wachsen können, was aber häufig in nicht sehr definierten Größenverteilungen resultiert. [43] Deutlich bessere Ergebnisse liefert die Deposition von in der Gasphase gebildeten Clustern, die vor der Deposition eine Massenfilterung durchlaufen. Letzterer Weg soll in dieser Arbeit verfolgt werden.

Vor diesem Hintergrund kann das Ziel der vorliegenden Arbeit klar abgesteckt werden. Hauptaufgabe ist der Aufbau einer Molekularstrahlapparatur im Hoch- und Ultrahochvakuum, die es erlaubt, Metallcluster verschiedener Größe aus einer Vielzahl möglicher Materialien herzustellen. Diese Cluster sollen auf verschiedenen Oberflächen deponiert werden können, wobei die Bedeckung der Oberfläche genau einstellbar und möglichst homogen sein soll. Des Weiteren soll die Energetik des Auftreffens der Cluster auf die Oberfläche beeinflussbar sein, sodass Cluster sanft gelandet werden können und dabei intakt bleiben, aber auch in die Oberflächen implantiert oder an diese angeheftet werden können. [2] Der gesamte Depositionsprozess soll dabei in kurzer Zeit möglich sein, um eine Kontamination der Proben durch Restgasmoleküle zu vermeiden. Dazu wurde eine kontinuierlich arbeitende Apparatur mit einer Magnetron Sputterquelle, Quadrupolmassenfilter und Quadrupolionendeflektor aufgebaut, optimiert und charakterisiert. Die vorliegende Arbeit beschreibt den Aufbau des apparativen Systems im Detail und beleuchtet den Einfluss der Betriebsparameter. Am Beispiel von deponierten Pt_N -, Au_N - und Ag_N -Clustern auf verschiedenen Oberflächen wird gezeigt, dass die Apparatur die genannten Anforderungen prinzipiell erfüllt und eine Deposition von isolierten, massenselektierten Clustern für verschiedene Einschlagsenergien möglich ist. Damit stellt die in dieser Arbeit aufgebaute Apparatur ein äußerst nützliches Werkzeug dar. Zusammen mit dem erarbeiteten Wissen hinsichtlich der Betriebsparameter können Proben mit massenselektierten Clustern hergestellt werden, welche in vielen Forschungszweigen genutzt werden können.



2 Experimenteller Aufbau und theoretische Grundlagen

Die Erzeugung und Deposition der Metallcluster finden in einer Hoch- beziehungsweise Ultrahochvakuum-Apparatur (HV beziehungsweise UHV) statt, welche sich grundsätzlich in drei Hauptbereiche teilen lässt. Der erste Teil stellt eine Molekularstrahlapparatur dar und dient zur Herstellung, Massenselektion und Deposition positiv geladener Metallcluster. Daran schließt sich über einen Präparations- und Transferbereich ein Teil zur Charakterisierung von Oberflächen und Clustern auf Oberflächen an.

2.1 Übersicht

Die drei Teilbereiche der Apparatur sind schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt. Der erste Teil (rot) dient zur Erzeugung und Deposition massenselektierter Cluster. Daran angeschlossen ist ein Präparations- und Transferteil (blau), welcher auch zum Ein- und Ausschleusen von Proben genutzt wird. Der dritte Teil (grün) dient zur Charakterisierung der Cluster mittels Temperaturprogrammierter Desorption und Reaktion (TPD, TPR) sowie Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED, Low Energy Electron Diffraction) und Auger-Elektronenspektroskopie (AES).

Abbildung 2.2 zeigt den inneren Aufbau der Apparatur für die Erzeugung der Cluster. Diese werden mit einer Magnetronsputterquelle (1) hergestellt. Beim Verlassen der Quelle bildet sich durch Expansion der Cluster-Gas-Mischung ins Vakuum ein Molekularstrahl aus, welcher zunächst einen Skimmer (2) passiert. Dieser dient zum Abschälen der Randbereiche des Strahls, in denen sich weniger Cluster und daher vermehrt Gasmoleküle befinden, welche für den Betrieb der Clusterquelle benötigt werden. An den Skimmer kann zur Formung und Fokussierung des Clusterstrahls ein elektrisches Potential angelegt werden.

Der Clusterstrahl passiert in der Folge eine erste elektrostatische Linse (3a) bevor er in das Quadrupolmassenfilter (4) eintritt. Hier findet die Massenselektion anhand des Masse-zu-Ladungs-Verhältnis m/z der Cluster statt. Hinter dem Quadrupol folgen zwei weitere elektrostatische Linsen (3b, 3c), die der Divergenz des Ionenstrahls entgegen wirken. Vor der Deposition wird der Clusterstrahl mit Hil-

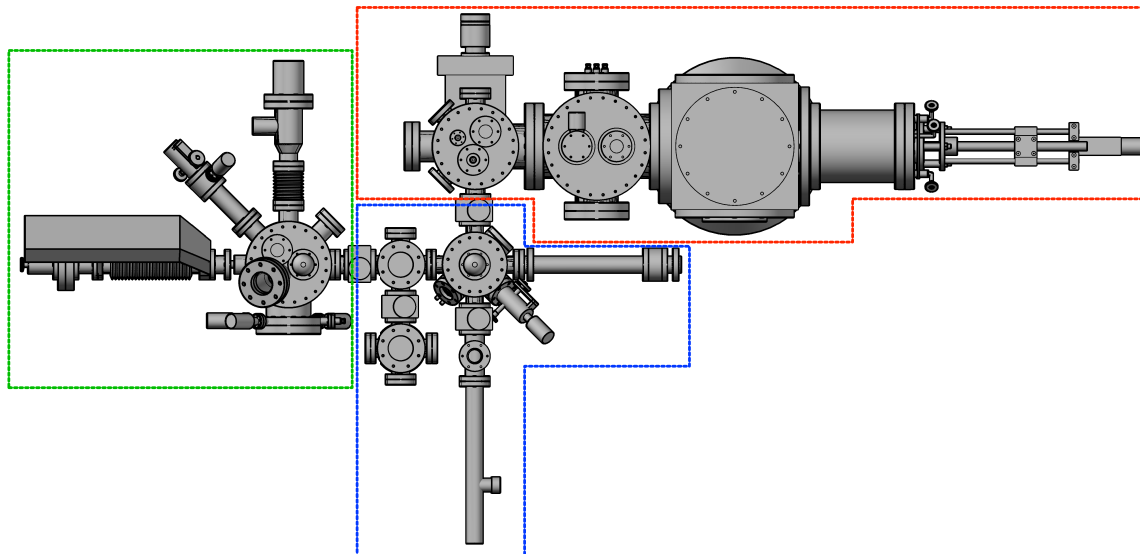


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau der Apparatur. Der rot markierte Teil dient zur Herstellung der Cluster und deren Deposition. Erstellte Proben können mit dem blau markierten Teil der Apparatur transferiert werden. Im grünen Teil stehen zur Charakterisierung der Proben eine TPD/TPR-Messstelle sowie eine LEED/AES-Optik zur Verfügung.

fe eines Quadrupolionendeflektors (5) um 90° abgelenkt. Dies ist notwendig, da in der Clusterquelle geladene und neutrale Cluster entstehen. Um definierte Proben herstellen zu können, muss gewährleistet sein, dass nur eine der geladenen Spezies, in diesem Fall positiv geladene Cluster einer bestimmten Masse, auf die Probe auftreffen. Die Deposition (6) findet direkt hinter dem Quadrupolionendeflektor statt. Die Proben können dazu mit einer Lineardurchführung zwischen Depositionsposition und der Präparationskammer hin- und herbewegt werden. In diesem Teil der Apparatur besteht die Möglichkeit zum Reinigen der Probenoberfläche mittels Sputtern mit Argon-Kationen. Zum Ausheilen von dabei entstandenen Oberflächendefekten dient eine elektrische Widerstandsheizung. In der Messkammer können Proben mittels Temperaturprogrammierter Desorption sowie Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) und Auger-Elektronenspektroskopie (AES) untersucht werden. Für die Untersuchung mittels LEED und AES dient eine kombinierte kommerzielle Optik (*BDL600IR-LMX-ISH* der Firma *OCI Vacuum Microengineering*). TPD- und TPR-Messungen finden in einer eigens dafür aufgebauten Messposition statt. Diese besteht aus einem Probenarm aus Kupfer, welcher mittels flüssigem Stickstoff auf kryogene Temperaturen gekühlt und mittels eines Bornitrid-Heizers erhitzt werden kann. Die zu adsorbierenden Gase werden mit einem Nadelventil-Gasdosierer in die Apparatur eingeleitet. Im Anschluss wird das desorbierende Gas mit einem Quadrupolmassenspektrometer detektiert, während

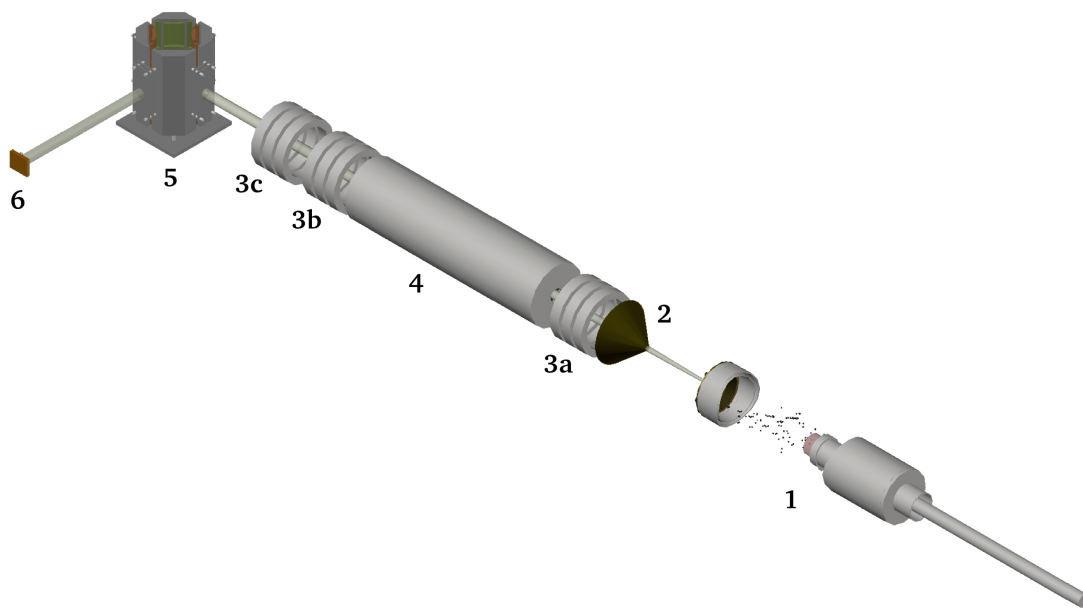


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau des Strahlengangs für die Erzeugung, Massen-selektion und Deposition von Clustern. Diese werden in einer Magneton Sputterquelle (1) gebildet, was in der aufgeschnitten gezeichneten Quelle angedeutet ist. Sie passieren nach Expansion ins Hochvakuum zunächst einen Skimmer (2). Anschließend erfolgt die Fokussierung und Formung des Molekularstrahls aus geladenen Clustern in sich anschließenden elektrostatischen Linsen (3a-c). Im Quadrupolmassenfilter (4) erfolgt die Trennung nach dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis der Cluster. Mit Hilfe des Quadrupolionendeflektors (5) erfolgt eine Umlenkung des Clusterstrahls um 90° in Richtung der Probe/Messstelle (6).

die Probe aufgeheizt wird. In einer separaten UHV-Apparatur (DAISY-FUN, Darmstädter Integriertes System für Fundamentale Untersuchungen, Institut für Material- und Geowissenschaften, TU Darmstadt) besteht die Möglichkeit zur Charakterisierung mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) und Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS). Der Proben-transfer erfolgt entweder an Luft oder in einer speziell dafür entwickelten mobilen UHV-Kammer. Ein kommerzielles Rastertunnelmikroskop steht für Untersuchungen an Luft zur Verfügung.

2.2 Vakuumsystem

Für die Herstellung und Deposition der Cluster werden zwangsläufig Hoch- beziehungsweise Ultrahochvakuumbedingungen benötigt. Dadurch können Intensitätsverluste des Clusterstrahls auf Grund von Stößen mit Restgasmolekülen vermieden werden. Da saubere und definierte Proben hergestellt werden sollen, muss sichergestellt werden, dass die Proben über den Verlauf der Deposition und die Zeitspanne bis hin zu einer sich anschließenden Messung nicht mit adsorbierten Restgasmolekülen kontaminiert werden. Auch dies wird durch UHV-Bedingungen mit Drücken von weniger als $1 \cdot 10^{-7}$ mbar gewährleistet.

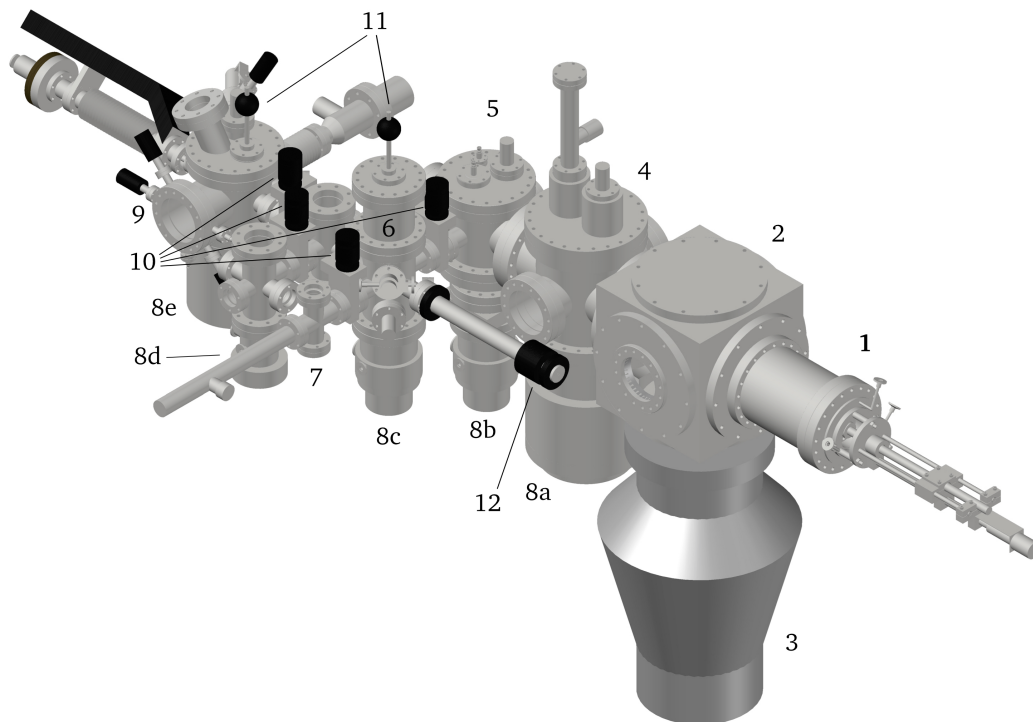


Abbildung 2.3: Darstellung des UHV-Systems zur Erzeugung, Deposition und Charakterisierung von Metallclustern bestehend aus einer Magnetron Sputterquelle (1), Quellenkammer (2) mit Öldiffusionspumpe (3) und sich anschließender UHV-Kammer (4) zur Massenselektion mittels Quadrupolmassenfilter, sowie Umlenkung der Clusterionen mittels Quadrupolionendeflektor in einer weiteren UHV-Kammer (5). Daran angeschlossen ist der Präparations- und Transferbereich (7), über den Proben ein- und ausgeschleust werden können. Zur Charakterisierung mittels TPD/TPR, LEED und AES steht die UHV-Kammer (9) zur Verfügung, welche wie alle Kammern mit Ausnahme von der Quellenkammer (2) mittels einer Turbomolekularpumpe (8a-e) evakuiert wird. Für den Transfer der Proben werden mechanische Greifarme (11) und eine magnetische Schiebedurchführung (12) genutzt.

Das gesamte Vakuumsystem ist in Abbildung 2.3 gezeigt. Die Molekularstrahlapparatur besteht aus drei UHV-Kammern. In der ersten Kammer (2) befindet sich die Clusterquelle (1). Zur Erzeugung des Vakuums dient hier eine *Edwards Diffstack 2000* Öldiffusionspumpe (3) mit einer Saugleistung von 2000 L/s und entsprechender Drehschieberpumpe zur Erzeugung des benötigten Vorvakuums. Der Basisdruck liegt im Bereich von $5 \cdot 10^{-8}$ mbar. Die zweite Kammer (4) mit einem Basisdruck von etwa $5 \cdot 10^{-8}$ mbar dient zur Massenselektion der Cluster und ist dafür mit einem Quadrupolmassenfilter ausgerüstet. Evakuiert wird diese Kammer mit einer *Varian Turbo V1000 HT* Turbomolekularpumpe (Saugleistung 1000 L/s, 8a) mit entsprechender Drehschieberpumpe. Zur Umlenkung des Clusterstrahls dient ein Quadrupolionendeflektor in der dritten Kammer (5) der Molekularstrahlapparatur. Zur Aufrechterhaltung des Basisdrucks von $5 \cdot 10^{-7}$ mbar dient hier eine *Agilent Turbo 301* (8b) mit 300 L/s Saugleistung und dazugehöriger Drehschieberpumpe. An diese UHV-Kammer schließt sich der zweite Teil der Apparatur an. Dieser besteht zunächst aus einer Probenpräparationskammer (6). Evakuiert wird diese mit einer *Pfeiffer-Balzars TPU170* (Saugleistung 170 L/s, 8c) und entsprechender Vorpumpe. Hier besteht die Möglichkeit, Proben über eine Schleuse ein- und auszuschleusen. An die Präparationskammer schließt sich letztlich die Messkammer (9) an. Hier wird eine *Leybold TW700* (8e) mit 700 L/s und entsprechender Vorvakuumpumpe verwendet. Der Basisdruck liegt im Bereich von $4 \cdot 10^{-10}$ mbar.

2.3 Prinzip der Clustererzeugung

Die erste entscheidende Komponente der Molekularstrahlapparatur stellt die Clusterquelle dar. Diese wurde in dieser Arbeit selbst konstruiert, und lehnt sich dabei an den Aufbau von Haberland an, welcher das Prinzip der Gasaggregation mit dem des Magnetron-Sputterns erstmals verband. Dieses erlaubt es Cluster aus vielen verschiedenen Materialien herzustellen. [44, 45] Als Magnetronsputterkopf dient im hier vorgestellten Aufbau ein modifiziertes *Onyx I IC Mag II* der Firma *Angstrom Sciences*, dessen Aufbau in Abbildung 2.4 gezeigt ist. Zentrales Element ist ein Kupferblock welcher mit Permanentmagneten versehen ist. Diese werden während des Sputterns zusammen mit dem gesamten Kupferblock wassergekühlt. Dadurch wird auch die auf den Kupferblock montierte Metallscheibe (2) aus dem für die Clusterbildung gewünschten Material (engl. Target) mit einem Durchmesser von einem Zoll (2,54 cm) gekühlt. Der Kupferblock und das Target stellen während des Sputterprozesses die Katode dar. Als geerdete Anode dient ein Metallzylinder, der vor dem Target und um den Sputterkopf herum angebracht ist.

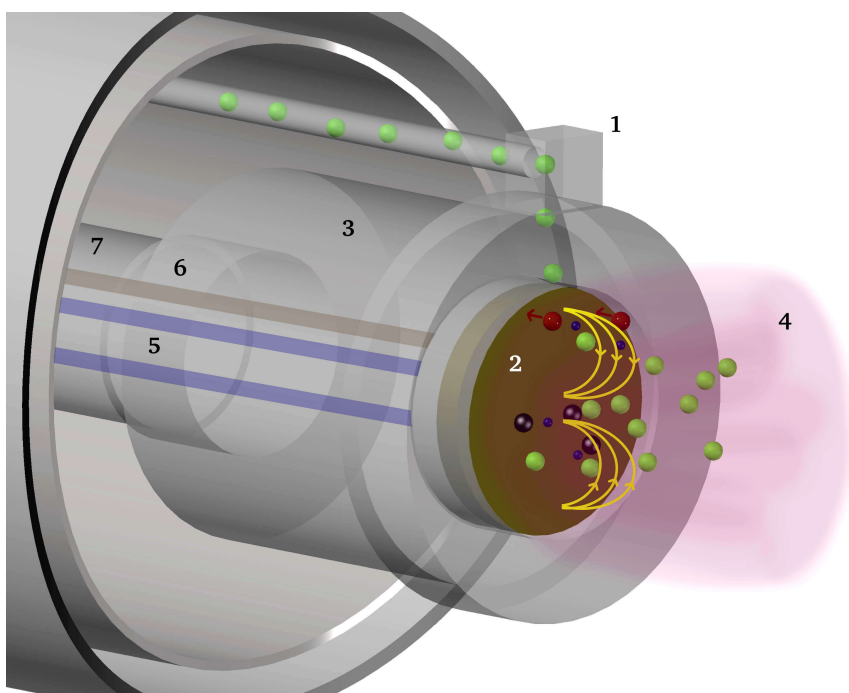


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Magnetronsputterkopfes. Durch den Gaseinlassring (1) wird Argon (grün) eingeleitet. Zwischen dem Target (Katode, braun, 2) und einem Metallzylinder (Anode, 3) wird eine Potentialdifferenz von -200 bis -300 V angelegt. Dies führt zur Zündung eines Argonplasmas (4), welches sich durch sein violettes Leuchten auszeichnet. Die Argon-Kationen (rot) werden Richtung Target beschleunigt und schlagen dort Atome (schwarz), kleine Atomverbände und Sekundärelektronen (blau) heraus. Letztere werden durch eine spezielle konzentrische Magnetanordnung (Feldlinien: gelb) auf zykloidartige Bahnen gelenkt. Dies führt zu einer hohen Verweilzeit im Bereich vor dem Target und damit zu einer erhöhten Ionisationswahrscheinlichkeit des Argons. [46] Aus dem abgetragenen Material, das den Sputterkopf verlässt, können nun im Aggregationsrohr Cluster wachsen. Die Kühlwasserversorgung (5) für die Magneten und das Target sowie die Stromzufuhr (6) für den Sputterprozess laufen durch das Basisrohr (7), welches den gesamten Sputterkopf trägt.

Auf diesem Zylinder befindet sich ein Gaseinlassring (1), welcher die Dosierung des Sputtergases Argon und des Badgases Helium vor dem Target erlaubt. Der eigentliche Sputterprozess wird durch eine Gasentladung (4) des Argons angetrieben, welche entsteht, wenn am Target ein entsprechend hohes negatives Potential angelegt wird. In der Regel liegt dies im Bereich von -300 V. Die Gasentladung führt zur Bildung von Argon-Kationen, welche in Richtung Target beschleunigt werden. Beim Auftreffen auf das Target schlagen diese Atome oder kleine Atomverbände aus dem Target heraus. Zusätzlich werden Sekundärelektronen gebildet, welche entscheidend sind, um die Gasentladung aufrecht zu erhalten. Hervorgerufen durch die Magnete des Sputterkopfes werden die Sekundärelektronen auf zykloidartige

Trajektorien vor dem Target gelenkt. [46] Dadurch erhöht sich die Ionisierungswahrscheinlichkeit für weiteres Argon, sodass die Gasentladung letztlich bei einem geringeren Argon-Druck stattfinden kann, als dies bei herkömmlichen Sputterquellen der Fall ist. Eine weitere Konsequenz ist der ringförmige Abtrag des Targets, was zur Bildung des sogenannten Racetracks führt. Das eingeleitete Helium weist im Vergleich zu Argon eine höhere Ionisierungsenergie auf und trägt dadurch nicht zum eigentlichen Sputterprozess bei. Es dient vielmehr auf Grund seiner höheren Wärmeleitfähigkeit zur Thermalisierung der Cluster-Gas-Mischung und fördert dadurch das Clusterwachstum. Dieses findet im sogenannten Aggregationsrohr statt, das den Sputterkopf umschließt und in der Quellenkammer installiert ist. Das doppelwandige Rohr kann mit flüssigem Stickstoff auf Temperaturen bis hinab zu etwa $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt werden, was ebenfalls die Clusterbildung begünstigt. Eine weitere Voraussetzung für ein effizientes Clusterwachstum ist ein Druck im Bereich von wenigen mbar. Dieser wird durch das Dosieren einer entsprechenden Menge Argon und Helium über zwei Massendurchflussregler eingestellt. Das Aggregationsrohr ist dafür zum Skimmer hin mit einer Blende mit 3 mm Öffnungsdurchmesser versehen. Durch den Druckunterschied zwischen dem Inneren des Aggregationsrohrs und der Quellenkammer expandiert die Cluster-Gas-Mischung ins Hochvakuum, wobei sich ein Molekularstrahl ausbildet.

Neben den Clustern enthält der Molekularstrahl vor allem in den Randbereichen Argon und Helium, welches beim Übergang von der Quellenkammer in die UHV-Kammer des Quadrupolmassenfilters mit Hilfe eines sogenannten Skimmers abgeschält werden kann. Dadurch kann der Betriebsdruck in allen weiteren Kammern gesenkt werden. Die Größenverteilung der entstehenden Cluster hängt dabei von verschiedenen Betriebsparametern der Clusterquelle ab. Dazu gehören in erster Linie die Sputterleistung P , der hinzu dosierte Fluss an Argon \dot{V}_{Ar} und Helium \dot{V}_{He} (Angaben in Prozent, Umrechnung in Standardkubikzentimeter pro Minute im Anhang) sowie die Aggregationslänge L_{agg} , welche den Abstand zwischen Sputterkopf und Blende des Aggregationsrohrs angibt. Weiterhin wirkt sich auch die Temperatur T des Aggregationsrohrs auf die Größenverteilung der Cluster aus.

Der Sputterprozess bedingt durch die hohe Anzahl geladener Spezies im Plasma, dass in Abhängigkeit vom verwendeten Targetmaterial etwa 20-80 % der entstehenden Cluster geladen sind, wobei zu ungefähr gleichen Teilen positiv und negativ geladenen Cluster entstehen. [44] Zusätzlich zum hohen Ionisierungsgrad ist auch die kontinuierliche Betriebsweise bei gleichzeitig hoher Clusterintensität ein großer Vorteil einer Magnetronsputterquelle im Vergleich zu gepulsten Clusterquellen wie Laser-Verdampfungsquellen, sofern diese mit niedriger Pulsfrequenz arbeiten.

2.4 Clusterwachstum

Die Erzeugung von Clustern mittels einer Magnetronsputterquelle basiert auf dem Prinzip der Gasaggregation, welches auch in anderen Clusterquellentypen Anwendung findet. [1, 4, 5] Die aus dem Target herausgeschlagenen Atome können dabei innerhalb des Aggregationsrohrs in einem Badgas zu größeren Aggregaten heranwachsen. Um diesen Prozess zu unterstützen, wird neben dem Argon auch Helium eingeleitet und die Wand des Aggregationsrohrs mittels flüssigem Stickstoff gekühlt. Das Wachstum der Cluster kann prinzipiell auf drei verschiedene Arten erfolgen. Schematisch sind diese in Abbildung 2.5 dargestellt. Yin [47] und Smirnov [48] beschreiben zunächst den Prozess der Atomanlagerung. Hierbei wachsen die Cluster aus dem Metallatomdampf zunächst zu Dimeren und kleineren Aggregaten zusammen. Diese kleinen Cluster besitzen nicht genügend innere Freiheitsgrade, um die dabei freiwerdende Bindungsenergie aufzunehmen. Daher ist für die initiale Clusterbildung zwangsläufig ein weiterer Stoßpartner, beispielsweise ein Argonatom notwendig, sodass zwei Metallatome M für die Bildung des Dimers M_2 mit einem Stoßpartner A zusammentreffen müssen. Dies ist in Gleichung 2.1 gezeigt. Dieser Stoßpartner kann die Energie aufnehmen und diese später wieder abgeben. Ab einer bestimmten Größe können die Cluster auch ohne diesen dritten Stoßpartner nach Gleichung 2.2 wachsen. Dieser Prozess dominiert im Falle einer Magnetron Sputterquelle.



Neben dieser Kondensation können die Cluster auch durch Zusammenlagern zweier Cluster wachsen. Dies wird vor allem dann relevant, wenn die Anzahl freier Atome im Vergleich zur Anfangsphase des Wachstums deutlich abgenommen hat. Dieser Prozess wird Koagulation genannt. Ein weiterer möglicher Prozess ist die Ostwaldreifung, auch Koaleszenz genannt. Hierbei wachsen große Cluster, während kleinere Cluster schrumpfen beziehungsweise verschwinden. Dies ist auf einen thermodynamischen Gleichgewichtsprozess zurückzuführen. Cluster unterhalb einer kritischen Größe sind dabei nicht stabil und geben Atome an die Umgebung ab. Diese können wiederum von den stabilen, größeren Clustern angelagert werden, sodass diese wachsen. Abbildung 2.5 fasst die Prozesse zusammen.

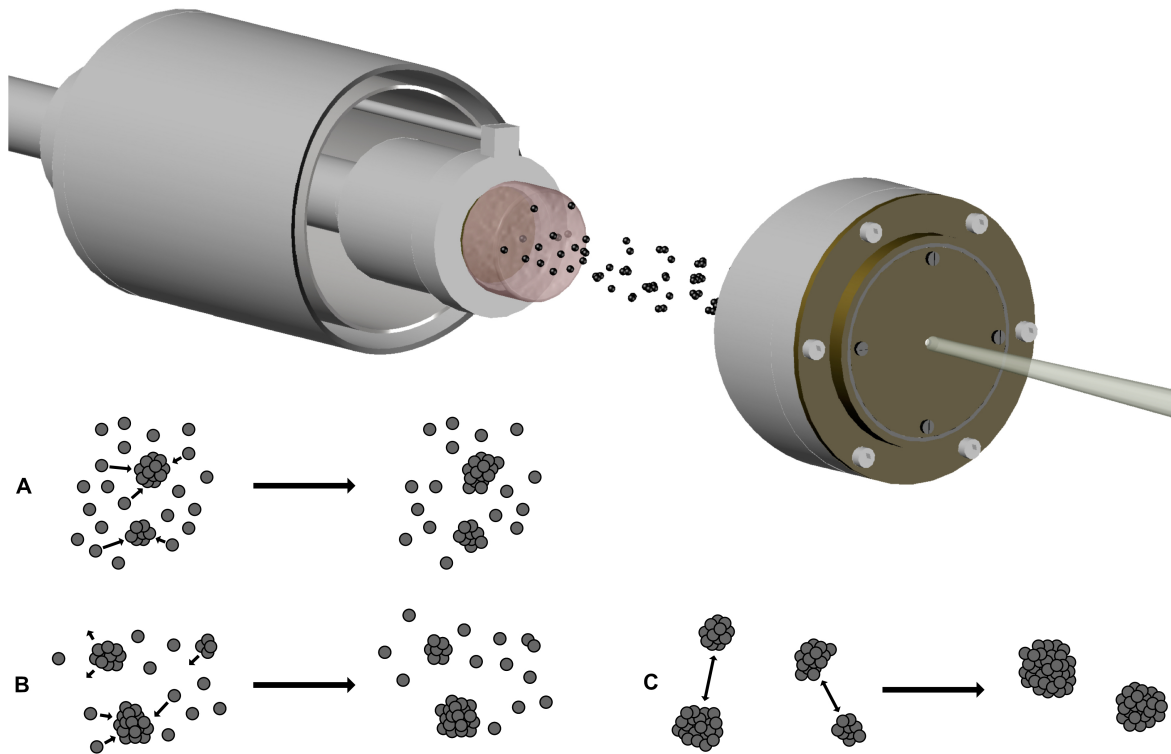


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Aggregationsbereichs sowie der Clusterbildung nach Yin und Smirnov. [47, 48]. Das Ausgangsmaterial der Cluster wird durch den Sputterprozess vom Target abgetragen und kann im doppelwandigen, mit flüssigem Stickstoff gekühltem Aggregationsrohr (hier aufgeschnitten gezeichnet) über folgende Prozesse zu Clustern wachsen: A) Kondensation der Atome zu größeren Clustern. Aus den im ersten Schritt gebildeten Kondensationskeimen können durch Anlagerung weiterer Atome größere Cluster wachsen. Dieser Prozess stellt den dominierenden Wachstumsweg dar, solange genügend freie Atome vorhanden sind. B) Ostwaldreifung. Größere Cluster mit einer Größe oberhalb eines kritischen Radius wachsen, während Cluster unterhalb dieser Größe Atome an die Umgebung abgeben. Entscheidend ist dabei die thermodynamische Stabilität der Cluster. C) Koagulation. Größere Cluster entstehen durch das Zusammenlagern zweier kleinerer Cluster.

2.5 Konstruktion der Clusterquelle

2.5.1 Anforderungsprofil

In den beiden vorherigen Unterkapiteln wurden die bei der Clustererzeugung mittels Magnetronspütern zugrundeliegenden Prinzipien vorgestellt. Basierend auf diesem Wissen erfolgte die Planung der Clusterquelle. Sie unterscheidet sich dabei in ihrem Anforderungsprofil teilweise von anderen Quellen, die nach dem Prinzip von Haberland arbeiten. [11, 44, 45, 47, 49–54]

Die hier gezeigte Quelle sollte folgende Anforderungen erfüllen:

1. Großer Variationsbereich der Aggregationslänge
2. Kontrolle des Drucks im Aggregationsrohr
3. Austauschbarkeit der Abschlussblende des Aggregationsrohrs, um die Gasdynamik im Rohr steuern zu können
4. Möglichkeit zur Luft-/Wasser-/flüssigem Stickstoffkühlung des Aggregationsrohrs mit Temperaturüberwachung
5. Verstellbarkeit der Ausrichtung der Quelle auf alle nachfolgenden Bauteile ohne die Apparatur zu belüften
6. Leichter und schneller Wechsel des Targets.

2.5.2 Konstruktion

Die gesamte Clusterquelle, die in Abbildung 2.6 gezeigt ist, wird an einem CF150-Flansch befestigt. Durch einen integrierten Wellbalg, der auf der Atmosphären- und Vakuumseite jeweils einen CF40-Flansch trägt, kann die freie Positionierung des Aggregationsrohrs hinsichtlich aller weiteren Bauteile gewährleistet werden. Mit Hilfe entsprechender Stellschrauben kann das Aggregationsrohr dabei geneigt und gekippt und damit ausgerichtet werden.

An der Vakuumseite dieses Basisflansches wird das Aggregationsrohr angebracht, dessen detaillierter Aufbau in Abbildung 2.7 dargestellt ist. Der doppelwandige Bereich des Rohres weist eine Länge von 310 mm auf. Der Innendurchmesser des inneren Rohres mit einer Wandstärke von 2 mm liegt bei 63 mm. Das 3 mm starke äußere Rohr weist einen Außendurchmesser von 76 mm auf. Die Verbindung und Abdichtung der beiden konzentrischen Rohre erfolgt am Ende durch ein Übergangsstück,

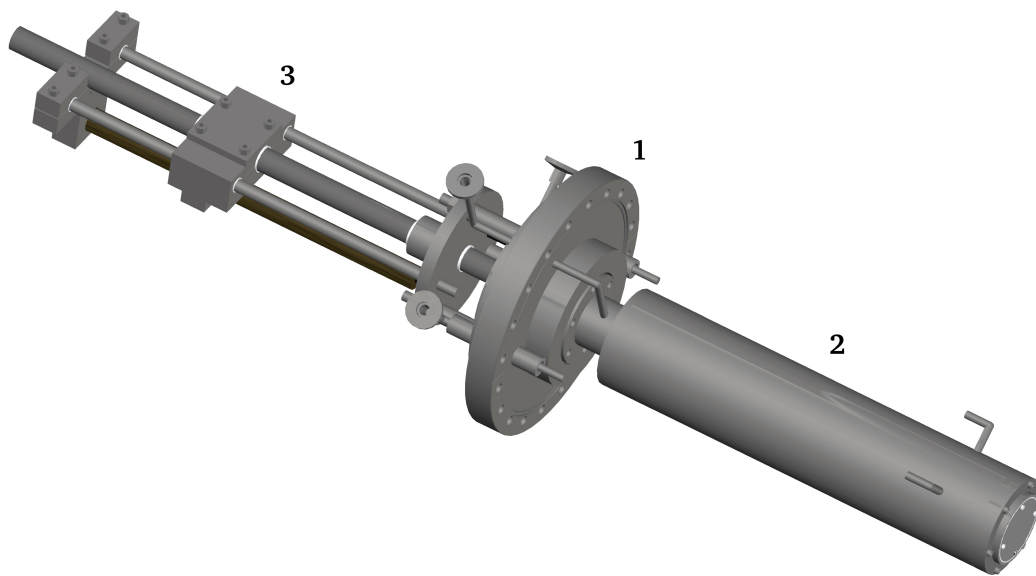


Abbildung 2.6: Übersicht der Clusterquelle, welche um den Basisflansch mit Wellbalg (1) aufgebaut ist. Auf der Vakuumseite ist das Aggregationsrohr (2) angeflanscht, in dessen Inneren sich der Magnetronsputterkopf befindet. Über flexible *Swagelock*-Leitungen werden ein Druckmesskopf und die Kühlung des Aggregationsrohrs (nicht eingezeichnet) angeschlossen. Auf der Atmosphäreseite befindet sich ein Verschiebesystem (3), das die axiale Positionierung des Magnetronsputterkopfes im Inneren des Aggregationsrohrs ermöglicht.

das im CF40-Flansch endet. Dieser weist eine zentrale Bohrung von 36 mm Durchmesser auf. Das angesetzte Rohrstück von 30 mm Länge mündet in ein 5 mm dickes zylindrisches Blech, das mit den beiden Rohren des Aggregationsrohrs verbunden ist. Der Außendurchmesser des Blechs liegt ebenfalls bei 76 mm. In das Rohrstück eingeschweißt ist eine Anschlussleitung für einen Druckmesskopf, welche über flexible *Swagelock*-Leitungen mit einem KF16-Flansch auf der Atmosphäreseite des Basisflansches verbunden ist.

Der Bereich zwischen den beiden konzentrischen Rohren weist zwischen Zu- und Ablauf des Kühlmediums eine Trennwand auf, sodass das Kühlmedium das Aggregationsrohr ganz füllen muss. Der Zu- und Ablauf des Kühlmediums wird ebenfalls über flexible *Swagelock*-Leitungen und KF16-Flansche realisiert. Der Vorderteil des Aggregationsrohrs besteht aus einem 10 mm dicken Abschlussring mit einem Innendurchmesser von 63 mm und einem Außendurchmesser von 76 mm, der auf beide Rohrteile geschweißt ist. Dieser trägt gleichzeitig die abnehmbare Abschlussblende, welche über sechs M3-Schrauben in entlüfteten Gewindebohrungen befestigt wird. Eine dieser Schrauben dient auch zur Befestigung eines Typ-K-Thermoelements zur

Temperaturkontrolle im Aggregationsrohr. In das Innere des Aggregationsrohrs wird ein Blechzylinder mit etwa 1 mm Wandstärke eingeführt. Dieser kann leicht entnommen werden, um Rückstände und Ablagerungen vom Sputterprozess zu entfernen. Die Abschlussblende des Aggregationsrohrs ist dreiteilig ausgeführt und besteht aus dem äußeren Teil, der direkt auf das Aggregationsrohr geschraubt wird, und einem über eine Teflonhülse isolierten Innenteil. Die zentrische Bohrung des Innenteils bildet dabei letztlich die eigentliche Abschlussblende. Der typische Durchmesser dieser Bohrung liegt bei ca. 3 mm. Die isolierte Aufhängung der Blende erlaubt es, sofern notwendig, ein elektrisches Potential an die Blende anzulegen.

Der gesamte Aufbau des Aggregationsrohrs ist modular gehalten. Dadurch ist es möglich, ohne Modifikation des Magnetrons oder des äußeren Teils des Basisflansches, einerseits die Gasdynamik durch Wechseln der Blende zu beeinflussen. Andererseits können andere Aggregationsrohrgeometrien verwendet werden, die beispielsweise einen größeren Durchmesser aufweisen.

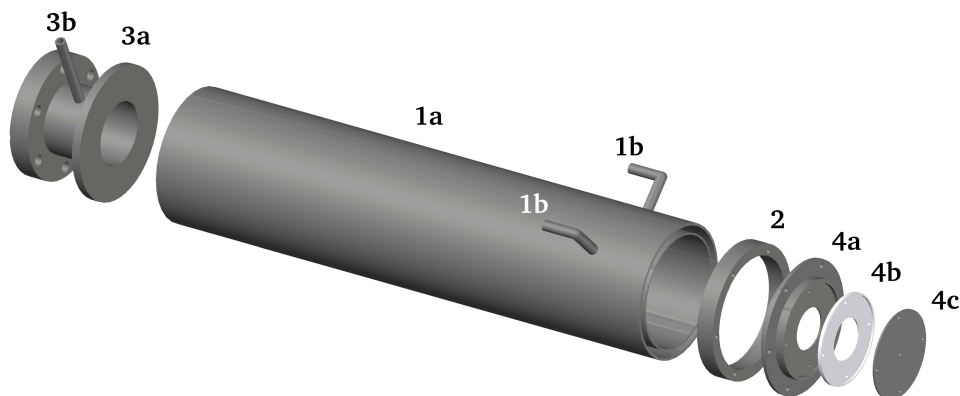


Abbildung 2.7: Aufbau des Aggregationsrohrs bestehende aus dem doppelwandigen Bereich (1a) mit einem Innendurchmesser von 63 mm und einem Außendurchmesser von 76 mm mit Zu- beziehungsweise Ablauf der Kühlung mittels flüssigem Stickstoff (1b), dem Abschlussring (2) an der Vorderseite sowie einem Rohrstück (3a) mit CF40-Flansch an der Rückseite und Abzweigung (3b) für den Anschluss eines Druckmesskopfes. Der CF40-Flansch stellt die Verbindung zum Basisflansch der Quelle dar. Die Blende des Aggregationsrohrs wird mittels M3-Schrauben auf den Abschlussring geschraubt. Sie besteht aus dem Blendenträger (4a), einer Teflonisolation (4b) und der eigentlichen Blende (4c), welche elektrisch isoliert vom restlichen Aufbau befestigt werden kann.

Im Inneren des Aggregationsrohrs befindet sich axial frei verschiebbar das Magnetron, welches auf einem Edelstrahlrohr montiert ist. Durch dieses werden alle benötigten Zuleitungen für das zum Sputtern benötigte elektrische Potential, Kühlwasser

für die Magneten und Target sowie die Sputtergase geführt. Letztere werden, wie oben beschrieben, direkt vor dem Target eingeleitet. Das Basisrohr des Magnetrons wird durch eine CF40-Kompressionsdurchführung auf der Außenseite des Basisflansches befestigt und gegen Atmosphäre abgedichtet. Um lediglich eine axiale Beweglichkeit des Magnetrons zu gewährleisten und weiterhin sicherzustellen, dass die Kompressionsdurchführung nicht beschädigt wird, ist auf der Außenseite des Basisflansches ein Führungssystem aufgeschraubt. Dieses sorgt durch einen 4 cm langen Zylinder mit Teflonhülse für eine Stabilisierung des Basisrohrs des Magnetrons und eine exakte Ausrichtung bezüglich der Kompressionsdurchführung. Daran angeschlossen befindet sich die in Abbildung 2.8 gezeigte Verschiebeeinrichtung, die die exakte und reproduzierbare Positionierung des Magnetrons im Aggregationsrohr erlaubt, sodass die Aggregationslänge festgelegt werden kann. Dazu ist das Basisrohr mit einer Teflonhülse zwischen zwei Backen geklemmt. Die untere der beiden Backen weist ein Gewinde auf und läuft mit diesem auf einer M18-Gewindestange. Diese ist an beiden Enden kugelgelagert und kann mechanisch gedreht werden. Mit Hilfe eines Lineals kann nun die Aggregationslänge abgelesen und eingestellt werden. Der gesamte Aufbau der Clusterquelle wird mit zwei Stützen auf einem Schlitten montiert, der es erlaubt die gesamte Quelleneinheit aus der sie umgebenden Vakuumkammer herauszuziehen. Dadurch ist es möglich, schnell und einfach Targetwechsel oder notwendige Reinigungen durchzuführen. Die Quelle wird dazu zurückgezogen, die Blende des Aggregationsrohrs entfernt und das Magnetron anschließend aus dem Aggregationsrohr herausgeschoben. In weniger als 60 min kann so ohne ein Abnehmen der Quelle vom Gesamtsystem eine Reinigung inklusive Targetwechsel durchgeführt werden.

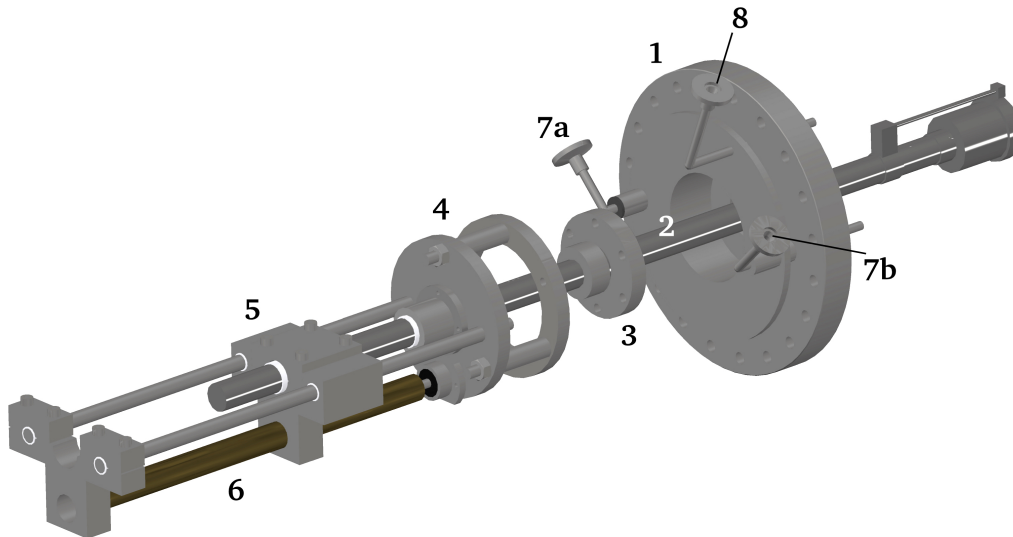


Abbildung 2.8: Darstellung der Atmosphärenseite des Basisflansches (1). Das Basisrohr (2) wird über eine CF40-Kompressionsdurchführung (3) abgedichtet, welche auf den Basisflansch geschraubt wird. Ebenfalls auf den Basisflansch wird das Führungssystem (4) aufgeschraubt, welches durch eine Teflonhülse sicherstellt, dass das Basisrohr des Magnetrons gerade durch die Kompressionsdurchführung läuft. Daran schließt sich das Verschiebesystem für das Magnetron an, welches es erlaubt, den Abstand zwischen Magnetron und Blende des Aggregationsrohrs zu variieren. Dazu ist das Basisrohr in einen Schlitten (5) geklemmt, welcher auf einer Gewindestange (6) läuft und so verschoben werden kann. Zur Führung dienen zwei seitliche Stangen. Der Basisflansch trägt KF16-Anschlussflansche für die Zu- und Abfuhr des Kühlmediums (7a,b) und einen Druckmesskopf (8).

2.6 Ionenoptik und Massenselektion

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente konzentrierten sich auf geladene Cluster, wobei ausschließlich positiv geladene Cluster studiert wurden. Anders als neutrale Cluster lassen sich Molekularstrahlen aus geladenen Clustern durch eine elektrostatische Ionenoptik leicht formen, lenken, fokussieren und massenselektieren. [1, 2, 4] Dies ist unbedingt notwendig, da ein Clusterstrahl, bestehend aus vielen gleichnamig geladenen Clustern, zwangsweise eine Aufweitung auf Grund der elektrostatischen Abstoßung der Cluster untereinander erfährt. Über den gesamten Weg der Cluster durch die Apparatur würde dies ohne entsprechende Fokussierung zu einem deutlichen Intensitätsverlust führen.

Nach dem Passieren des Skimmers, welcher beim Anlegen eines elektrischen Potentials ebenfalls als elektrostatische Linse wirkt, durchfliegt der Clusterstrahl eine erste elektrostatische Linse. [55] Diese sorgt für eine gute Fokussierung auf den Eingang des Quadrupolmassenfilters. Dieser dient zur Massenselektion der geladenen Cluster entsprechend ihres Masse-zu-Ladungsverhältnisses m/z .

Der verwendete Quadrupol (*Extrel*, 0-16000 m/z) besteht aus vier parallelen Stäben, welche paarweise miteinander elektrisch verbunden sind. An die Stabpaare werden elektrische Gleichspannungen mit unterschiedlichen Vorzeichen sowie ein überlagertes Wechselfeld angelegt. Der Quadrupol ist weiterhin mit elektrostatischen Linsen am Ein- und Ausgang ausgestattet, welche helfen einen massenselektierten Clusterstrahl mit möglichst hoher Intensität zu erhalten. Zusätzlich sind vor und nach den Quadrupol-Elektroden elektrisch isolierte Vor- und Nachfilter beziehungsweise Pre- und Post-Rods vorhanden. Diese weisen die gleiche Geometrie wie die Hauptelektroden auf, sind jedoch deutlich kürzer und dienen dazu, die Transmission größerer Masse-zu-Ladung-Verhältnisse zu erhöhen. [56]

Die theoretischen Grundlagen der Massenfilterung im Quadrupolmassenfilter (QMS) sind in der Literatur beschrieben. [56–60] Hier soll nur kurz das Grundprinzip der Vollständigkeit halber erwähnt werden. Die Massenselektion erfolgt auf Grund von unterschiedlichen Masse-zu-Ladung-Verhältnissen m/z der einzelnen Cluster. Leichte beziehungsweise hoch geladene Cluster werden im elektrischen Wechselfeld stärker beschleunigt als schwerere beziehungsweise einfach geladene Cluster. Schwere Cluster mit großem m/z erfahren dahingegen eine konstante Beschleunigung durch das Gleichspannungsfeld, da sie, bedingt durch ihre Trägheit, dem Wechselfeld nicht folgen können. Ist ihre Flugstrecke durch das QMS lang genug, werden diese Cluster herausgefiltert und treffen auf die Stäbe des QMS. Sehr leichte Cluster hingegen werden durch das Wechselfeld so stark beschleunigt, dass sie ebenfalls mit den Stä-

ben des QMS kollidieren. Cluster mit einem bestimmten m/z werden jedoch von der Kombination aus Wechsel- und Gleichspannungsfeld auf eine stabile Spiralbahn durch den Quadrupol geleitet und können diesen passieren.

2.7 Quadrupolionendeflektor (QID)

Die Deposition der geladenen Cluster erfolgt nach einem Umlenken um 90° . Dies ist notwendig, um die geladenen Cluster von den neutralen zu trennen. Zur Umlenkung dient ein Quadrupolionendeflektor *QID-900* der Firma *Beam Imaging Solutions*. Dieser basiert auf einer Quadrupolgeometrie. Anders als bei der axialen Anordnung beim Quadrupolmassenfilter steht die Achse des Quadrupolionendeflektors (QID) senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Clusterstrahls. Der Deflektor besteht aus vier Hauptelektroden, die wiederum paarweise miteinander verbunden sind. Zusätzlich sind neben den Hauptelektroden jeweils zwei Ekelektroden angebracht, die zur Formung des Clusterstrahls verwendet werden können. Neben diesen Elektroden kann auch das Gehäuse des Aufbaus auf ein elektrisches Potential gelegt werden. Der ein- und austretende Clusterstrahl wird mit Hilfe der Ein- und Ausgangslinsen weiter fokussiert. Der gesamte Aufbau ist in Abbildung 2.9 gezeigt. In der Literatur finden sich sowohl theoretische Beschreibungen als auch experimentelle Untersuchungen zu Quadrupolionendeflektoren. [61, 62] Dabei wird deutlich, dass für die Deposition besonderes Augenmerk auf die Homogenität des austretenden Clusterstrahls gelegt werden muss. Auch speziell für die Umlenkung von Molekularstrahlen aus Clustern werden solche Geräte von verschiedenen Arbeitsgruppen erfolgreich eingesetzt. [11, 49, 63]

Die Elektroden des Quadrupolionendeflektors werden paarweise auf Potentiale mit gleichem Betrag, jedoch unterschiedlichem Vorzeichen gelegt. Der Betrag der Potentiale hängt dabei von der kinetischen Energie der umzulenkenden Ionen ab. Da diese wiederum mit der Massen der Cluster verknüpft ist, können immer nur bestimmte Clustergrößen effektiv umgelenkt werden. Dies ist jedoch bei der Aufnahme eines Übersichtsmassenspektrums nach dem QID problematisch, da, wie später noch gezeigt wird, verschieden große Cluster die Clusterquelle mit unterschiedlich hoher kinetischer Energie verlassen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der QID daher in einer abweichenden Betriebsweise genutzt. Dazu wird das Gehäuse auf ein negatives Potential gelegt. Eines der Elektrodenpaare weist dabei mit den dazugehörigen Ekelektroden ebenfalls ein negatives Potential auf, während das andere Paar mit seinen Ekelektroden geerdet wird. Durch das zusätzliche Potentialgefälle auf Grund des Gehäusepotentials lassen sich Ionen in einem breiteren Bereich ihrer

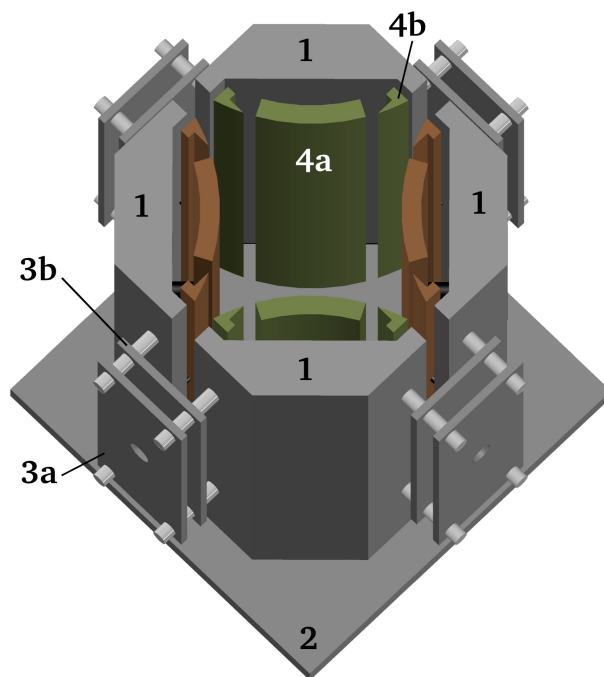


Abbildung 2.9: Darstellung des Aufbaus des QID900 Quadrupolionendeflektors. Das Gehäuse (1) ist isoliert auf der Grundplatte (2) befestigt und trägt seinerseits über Keramikisolatoren die Ein- und Ausgangsplatten (3a) und -linsen (3b) sowie die eigentlichen Elektroden (4a,b). Diese sind paarweise miteinander elektrisch verbunden (grünes und braunes Elektrodenpaar) und bestehen jeweils aus den gekrümmten Hauptelektroden (4a), welche links und rechts von den sogenannten Eckelektroden (4b) flankiert werden.

kinetischen Energie umlenken. Trotzdem ist auch hier eine leichte Abhängigkeit von der kinetischen Energie sichtbar.

Dies wird an Hand der Ionentrajektorien in Abbildung 2.10 deutlich, welche mit dem kommerziellen Programm *Simion 8.1* erzeugt wurden. Verwendet wurden dazu einfach geladene Ionen mit kinetischen Energien von 2, 5 und 10 eV und einer Masse von 195 m/z . Im Vergleich zu den Trajektorien für die Standardbetriebsweise liegen diese bei dem in dieser Arbeit verwendeten Vorgehen deutlich dichter beieinander. Der Einfluss der kinetischen Energie ist daher deutlich geringer als im Normalbetrieb. Dieser sogenannte float-Modus wird daher für alle weiteren Experimente genutzt. Je nach Schaltung der Elektroden ist es nun möglich, einen großen Teil des Clusterstrahls um 90° entweder auf die Probe zur Deposition oder in entgegengesetzter Richtung auf einen Faraday-Becher zu lenken, wo der Strom an auftreffenden Clustern detektiert werden kann.

Mit Hilfe der Eingangs- und Ausgangslinsen des QID kann der Clusterstrahl zusätzlich geformt werden. Da das Gehäuse im float-Modus auf einem negativen Potential

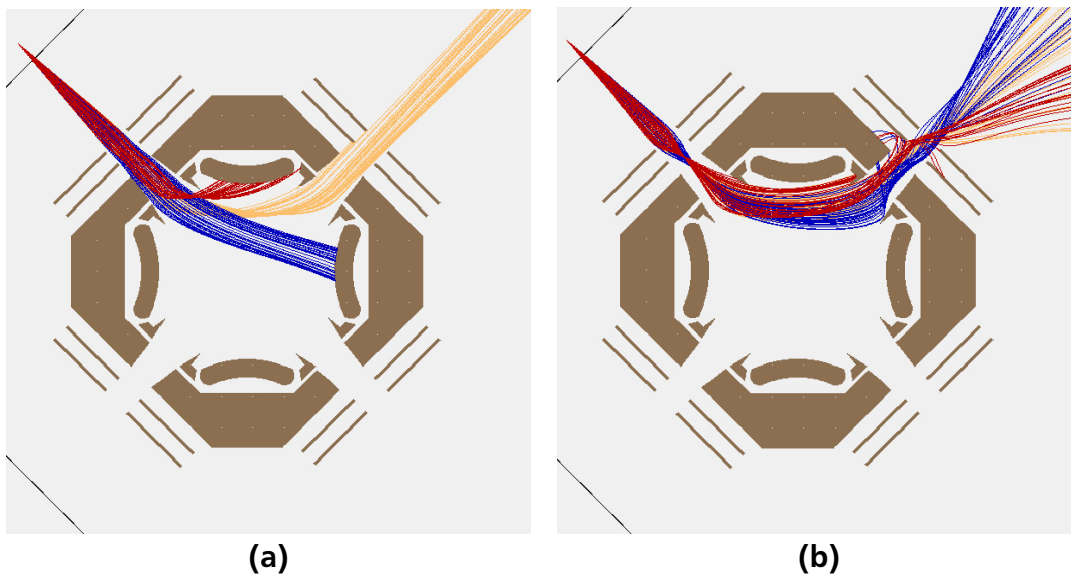


Abbildung 2.10: *Simion* Simulation des QID900 Quadrupolionendeflektors. a) Normalbetrieb, Draufsicht. Gezeigt ist die Transmission im Normalbetrieb für drei verschiedene kinetische Energien (rot: 2 eV, gelb: 5 eV, blau: 10 eV, einheitliche Startposition mit Winkelverteilung von $\pm 5^\circ$). Im Normalbetrieb kann nur eine der drei Ionensorten optimal den QID passieren (hier 5 eV). Teilchen mit kleinerer oder größerer kinetischen Energie werden entsprechend zu stark beziehungsweise zu schwach abgelenkt. b) Draufsicht, float-Modus. Deutlich wird, dass beim hier verwendeten Floatpotential zwar alle drei Ionensorten umgelenkt werden, ein Teil der roten Ionen (2 eV) jedoch zu stark und ein Teil der blauen Ionen (10 eV) zu schwach umgelenkt wird.

liegt, ist es weiterhin notwendig, auch die Eingangsplatte, die normalerweise geerdet ist, auf ein negatives Potential zu legen. Sofern die Deposition von Clustern auf Proben nicht direkt an der Ausgangsplatte des QID erfolgt, muss auch die Ausgangsplatte auf ein negatives Potential gelegt werden. Im Zusammenspiel mit dem Gehäuse und den Ein- und Ausgangslinsen des QID ergibt sich so ein Potentialverlauf der dem einer elektrostatischen Linse entspricht. Die beiden äußeren Segmente sind hier jedoch nicht geerdet, sondern liegen auf einem negativen Potential. Abbildung 2.10 macht deutlich, dass gerade im float-Modus eine gute Fokussierung notwendig ist. Die erzeugten Ionentrajektorien zeigen, dass der Strahl hinter dem QID in dieser Betriebsweise deutlich divergenter ist, als dies für die normale Schaltung der Elektroden der Fall ist.

2.8 Detektion und Deposition der Cluster

Direkt hinter dem Ausgang des Quadrupolmassenfilters besteht die Möglichkeit eine Strommessplatte nach dem Prinzip eines Faraday-Bechers in den Strahlengang einzubringen. Ein angeschlossenes *Keithley 617* Picoamperemeter ermöglicht die Messung des auftreffenden Clusterstroms. Das Durchstimmen des QMS auf verschiedene m/z erlaubt die Aufnahme von Massenspektren, in denen der Clusterstrom gegen m/z aufgetragen wird. Dabei wird angenommen, dass jeder Cluster eine positive Elementarladung trägt, sodass das Spektrum auch direkt gegen die Clustermassen oder -größe aufgetragen werden kann. Hinter dem Quadrupolionendeflektor besteht ebenfalls die Möglichkeit den Clusterstrom zu messen und Massenspektren aufzunehmen. Dabei kann die Probe direkt an den QID herangefahren werden oder in einem gewissen Abstand von bis zu 5 cm dazu positioniert werden. Der vordere Teil des Probenwagens, in dem sich die Probe während der Deposition befindet, ist isoliert aufgehängt und an ein *Keithley 617* Picoamperemeter angeschlossen. Ein typisches Massenspektrum ist in Abbildung 2.11 gezeigt.

Unter der Annahme, dass jeder Cluster einfach positiv geladen ist, kann die Bedeckung der Probenoberfläche Θ über die Fläche der Blendenöffnung in der Ausgangsplatte A des QID, sowie den Clusterstrom I und die Depositionszeit t mit der Elementarladung e berechnet werden. Dazu wird angenommen, dass der Clusterstrahl nach der Ausgangsplatte des QID, welche die letzte Blende im Strahlengang darstellt, keine deutliche Aufweitung mehr erfährt.

$$\Theta = \frac{I \cdot t}{e \cdot A} \quad (2.3)$$

Mit einem Blendendurchmesser von 1,00 cm ergibt sich eine Fläche von $A = 0,785 \text{ cm}^2$. Neben dieser Bedeckung kann auch die Anzahl der Atome N im Cluster betrachtet werden, sodass eine rechnerische Atombedeckung Θ_{Atom} der Oberfläche angegeben werden kann.

$$\Theta_{Atom} = \frac{I \cdot N \cdot t}{e \cdot A} \quad (2.4)$$

Letztere kann mit Bedeckungsbestimmungen mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie verglichen werden, weil damit auch die Anzahl an Atomen pro Fläche bestimmt werden kann. Die obige Clusterbedeckung eignet sich dahingegen gut für den Vergleich mit rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen, bei denen intakte Cluster auf der Oberfläche als Ganzes abgebildet werden können.

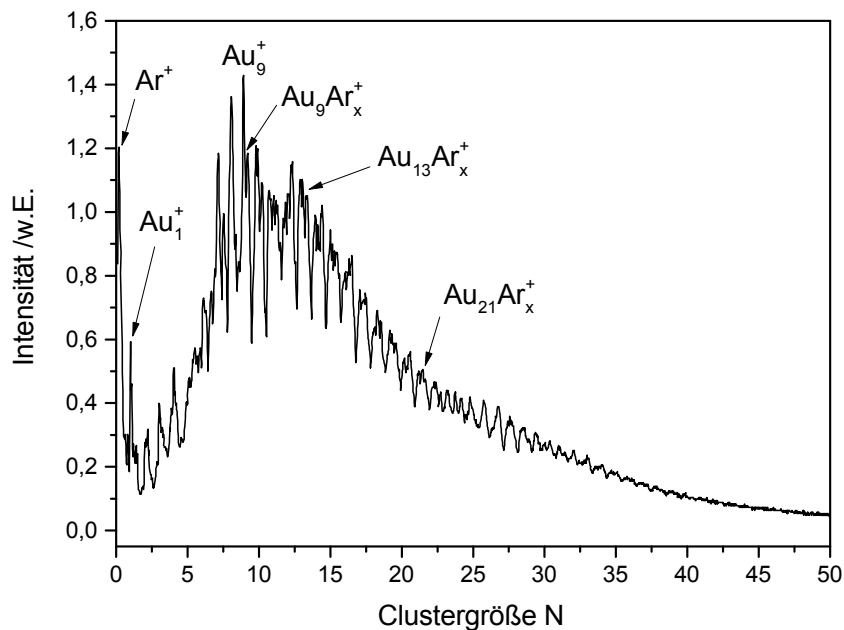


Abbildung 2.11: Massenspektrum von Au_N^+ -Clustern mit bis zu 50 Atomen, aufgenommen hinter dem Ausgang des Quadrupolmassenfilters. Unter den gewählten Synthesebedingungen werden Cluster, bestehend aus 7-17 Atomen, am effektivsten gebildet. Bei kleinen Clustergrößen unter $N = 1$ sind starke Signale von Argon zu erkennen. Neben den reinen Clustern sind auch Cluster mit anhaftendem Argon zu beobachten. In der Regel können diese Aggregate nicht vom reinen Cluster isoliert beobachtet werden, was auf die geringe Massenauflösung des QMS zurückzuführen ist, da dieser auf eine hohe Transmission der Cluster hin optimiert ist. Das anhaftende Argon stellt dabei jedoch kein Problem dar, weil es die Probe nach der Deposition des Cluster verlässt. Der Clusterstrom wird in willkürlichen Einheiten angegeben, welche proportional zum gemessenen Clusterstrom sind. Typische Ionenströme für einen einzelnen Cluster liegen im Bereich von 0,1-10 nA je nach untersuchtem System und Clustergröße.

2.9 Steuerung und Automatisierung

Zur Steuerung und Aufnahme der Messdaten dient eine im Arbeitskreis entwickelte *LabView*-Software, deren Hauptkomponente die Ansteuerung des QMS über ein separates Labornetzteil darstellt. Das ausgegebene elektrische Potential dient der Steuerungselektronik des QMS als sogenanntes Mass Command Signal und bestimmt, welche Masse das QMS passieren kann. Die Software legt dabei das auszugebende Potential und damit das zu transmittierende Masse-zu-Ladung-Verhältnis m/z fest. Gleichzeitig wird der Clusterstrom mit dem *Keithley 617* Picoamperemeter

gemessen, verstärkt und über einen Analog-Digital-Wandler (*USB 6008* von *National Instruments*) an *LabView* weitergeleitet. Damit ist es möglich, ein Massenspektrum durch Variation des Mass Command Signals aufzunehmen.

Ein zweiter Programmteil wählt lediglich ein bestimmtes Mass Command Signal aus, sodass permanent der eintreffende Strom eines Clusters beziehungsweise eines m/z beobachtet werden kann. In diesem Filtermodus ist es möglich, die Optimierung der Betriebsparameter durchzuführen, da hier die Auswirkungen einzelner Optimierungsschritte direkt beobachtet werden können.

Ein dritter Programmteil erlaubt es, den Clusterstrom für ein bestimmtes m/z in Abhängigkeit verschiedener systematisch zu variierender Betriebsparameter aufzuzeichnen. So ist es automatisiert möglich, einen weiten Bereich, beispielsweise eines Linsenpotentials, zu verändern und das Maximum des transmittierten Clusterstroms zu finden.

Neben der Steuerung und Datenerfassung bezüglich des QMS und des Clusterstroms können über die Software zahlreiche weitere Betriebsparameter eingestellt werden. Dazu gehört beispielsweise die Steuerung des Magnetrons (Ein/Ausschalten und Leistungsaufnahme). Weiterhin können sechs per USB-Anschluss steuerbare Labornetzeile für die Spannungsversorgung von elektrostatischen Bauteilen wie Linsen oder QMS- und QID-Elektroden genutzt werden. Dies erlaubt eine schnelle Optimierung dieser Betriebsparameter. Parallel dazu ist eine Kontrolle der Temperatur des Aggregationsrohrs möglich. Die Vorgabe eines Grenzwertes erlaubt dabei eine schnelle visuelle Kontrolle, ob die Temperatur unterhalb dieses Wertes liegt. Daneben wird die Abnutzung des Targets überwacht. Beim Betrieb des Magnetrons wird das Produkt aus Laufzeit und verwendeter Leistung aufgezeichnet. Dies dient als Richtwert für die Abnutzung des Targets und erspart häufiges Öffnen der Clusterquelle, um die Targetabnutzung zu überprüfen.

Nicht automatisiert beziehungsweise mit Hilfe der *LabView*-Software ansteuerbar sind neben einzelnen elektrostatischen Linsen momentan die Gasflüsse und die Aggregationslänge. Mit Ausnahme von letzterer ist eine einfache Implementierung in die Software jedoch möglich, wenn weitere ansteuerbare Netzteile verwendet werden.

2.10 Charakterisierungsmethoden

Deponierte Cluster wurden in dieser Arbeit hauptsächlich mit den Methoden der Röntgenphotoelektronenspektroskopie und der Rastertunnelmikroskopie charakterisiert. Auf diese beiden Methoden soll im Folgenden kurz eingegangen werden. Der Fokus liegt dabei auf den Besonderheiten bei der Untersuchung von geträgerten Nanopartikeln und Clustern.

2.10.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) stellt eine Standardmethode der Oberflächenanalytik dar und basiert dabei auf dem photoelektrischen Effekt. Die Grundlagen dieser Methode sollen hier nur der Vollständigkeit halber zusammengefasst und auf die Besonderheiten bei der Untersuchung von Nanopartikeln eingegangen werden. Umfangreiche Beschreibungen finden sich in der Literatur. [43, 56, 64, 65] Hauptaugenmerk im Rahmen dieser Arbeit liegt dabei zum einen auf der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der untersuchten Oberfläche. Zum anderen werden Informationen über die Interaktion der Cluster mit dem Substrat und die Größe der Cluster erhalten.

Dazu wird eine Probenoberfläche mit Röntgenstrahlung beleuchtet, die wiederum in Wechselwirkung mit den Elektronenhüllen der oberflächennahen Atome tritt und Elektronen aus diesen herausschlagen kann. Dabei wird bei bekannter Energie des Röntgenquants $h \cdot \nu$ die kinetische Energie des Photoelektrons E_{kin} gemessen. Durch eine einfache Energiebilanz lässt sich die Einstein-Gleichung des Photoeffekts erhalten, die neben diesen beiden Größen die Ionisationsenergie E_I des entsprechenden Elektrons enthält.

$$h \cdot \nu = E_I + E_{kin} \quad (2.5)$$

Damit ist es möglich die Ionisationsenergie des betrachteten Photoelektrons und somit seine Bindungsenergie $E_B = E_I$ zu bestimmen. Die Bindungsenergie des Elektrons entspricht dabei dem Energieunterschied zwischen dem Ausgangszustand mit der Energie $E_{initial}$ und dem Endzustand E_{final} . In einem einfachen Bild, in dem die übrigen Elektronen des Atoms keine Relaxation erfahren, entspricht dies nach dem Koopman-Theorem genau der negativen Energie ϵ des betrachteten Orbitals, aus dem das Elektron herausgeschlagen wurde.

$$E_B = -\epsilon = E_{final} - E_{initial} \quad (2.6)$$

Wenn Relaxationseffekte berücksichtigt werden, kann dies durch einen Korrekturterm $E_{relaxation}$ bezüglich der Bindungsenergie geschehen.

$$E_B = E_{final} - E_{initial} - E_{relaxation} \quad (2.7)$$

Der Wert von E_B ist dabei charakteristisch für ein bestimmtes Element und dient als Fingerabdruck und zur Identifikation des entsprechenden Elements. Damit ist eine qualitative Bestimmung der chemischen Zusammensetzung einer Oberfläche möglich. Die Bindungsenergie des Photoelektrons zeigt neben der Elementspezifität eine Abhängigkeit von der chemischen Umgebung des Atoms. Dies wird allgemein als chemische Verschiebung bezeichnet. So wirken sich die chemischen Eigenschaften, wie beispielsweise die Elektronegativität von Bindungspartnern oder der Oxidationszustand des betrachteten Atoms, auf die Energie des Photoelektrons aus. All diese Effekte werden im sogenannten Ausgangszustandseffekt zusammengefasst. Nach der Anregung des Photoelektrons treten Endzustandseffekte auf. Dazu gehören Umlagerungsprozesse im verbleibenden elektronischen System. Solche Relaxationsprozesse dienen zur Minimierung der Energie des Systems und sind abhängig von den Materialeigenschaften der untersuchten Probe und der Umgebung des Atoms, welches das Photoelektron verlassen hat. So können leitfähige Proben sehr leicht relaxieren, da die entstandenen Löcher in der Rumpfschale viel effektiver abgeschirmt und aufgefüllt werden, als dies im Falle von Isolatoren oder Ionenleitern der Fall ist. Daher ist es sinnvoll die Relaxation in einen intra- und einen extraatomaren Anteil aufzuteilen. [56] Daneben können weitere Endzustandseffekte beobachtet werden, die sich durch Wechselwirkungen des Photoelektrons mit den restlichen Elektronen der Oberfläche erklären lassen. Dadurch können Satelliten-Peaks oder sog. Shake-Offs durch die Anregung weiterer Elektronen auftreten. Auch eine Verbreiterung der Photoelektronenlinien ist in diesem Zusammenhang möglich. Ebenso kann eine Vibrationsfeinstruktur beobachtet werden. [43, 56]

Bestimmung der Zusammensetzung einer Probenoberfläche

Die Zusammensetzung einer Oberfläche kann für homogene Proben und Proben mit einer aufgetragenen Schicht bestimmt werden. [66, 67] Im einfachsten Fall ist dabei eine Komponente i in einem Substrat s homogen verteilt. Die Intensität I_i^h der

beobachtbaren Photoelektronen j der Komponente i im homogenen Fall, kenntlich gemacht durch ein hochgestelltes h , lässt sich als

$$I_{i,j}^h = JTS_i n_i \lambda(E_{i,j}) \quad (2.8)$$

beschreiben und ist dabei gleichbedeutend mit dem Integral des Signals im Spektrum, erhalten durch Anpassen von Kurven an die entsprechenden Photoelektronenlinien oder numerische Integration nach entsprechender Untergrundkorrektur aufgrund von inelastisch gestreuten Elektronen. J stellt die Flussdichte der einfallenden Röntgenstrahlung dar und $T(E_{i,j})$ eine apparatespezifische Transmissionsfunktion, welche von der Energie der Photoelektronen der j -ten Linie der Komponente i abhängt. S_i ist elementspezifisch und beschreibt den atomaren Sensitivitätsfaktor. n_i beschreibt die atomare Dichte des betrachteten Materials. Die inelastische mittlere freie Weglänge $\lambda(E_{i,j})$ ist ebenfalls von der Energie der Photoelektronen und den betrachteten Materialien abhängig, kann jedoch in einer guten Näherung durch eine universelle Abhängigkeit nach Seah beschrieben werden. [68] Für das Substrat gilt eine analoge Beziehung für die Photoelektronen k

$$I_{s,k}^h = JTS_s n_s \lambda(E_{s,k}). \quad (2.9)$$

Für ein homogenes Zweikomponentensystem kann die Zusammensetzung mit Hilfe folgender Beziehung erhalten werden

$$\frac{n_i}{n_s} = \frac{I_{i,j}^h / (T(E_{i,j})S_i \lambda(E_{i,j}))}{I_{s,k}^h / (T(E_{s,k})S_s \lambda(E_{s,k}))}. \quad (2.10)$$

Mit Gleichung 2.10 ist es möglich, aus den Intensitäten der Photoelektronen der Komponente i und des Substrats s die Zusammensetzung der Probe zu berechnen, sofern alle übrigen Größen bekannt sind. Die Transmissionsfunktion ist in der Regel von Seiten des Spektrometerherstellers bekannt, während Literaturwerte für die weiteren Parameter und die universelle Abhängigkeit für die mittlere freie Weglänge genutzt werden können. Für letztere können ebenfalls Literaturwerte verwendet werden.

Ein homogenes Zweikomponentensystem stellt letztlich jedoch ein schlechtes Modell für Cluster auf Oberflächen dar. Ein solches System lässt sich besser als ein Substrat mit einer dünnen aufgetragenen Schicht beschreiben. Dies gilt jedoch nicht im Falle sehr kleiner Bedeckungen. Hier ist die Beschreibung schwierig und das erhaltene

Ergebnis kann dementsprechend stark fehlerbehaftet sein. Grundsätzlich gelten die gleichen Beziehungen für die Intensität der Photoelektronenlinien wie im homogenen Fall. Zu beachten ist jedoch nun, dass die aufgebrauchte Schicht die Intensität des Substrats mit zunehmender Schichtdicke immer stärker abdämpft. Dies lässt sich über einen Dämpfungsterm erfassen, wobei neben der Schichtdicke d wiederum die inelastische mittlere freie Weglänge entscheidend ist. So gilt für eine Schicht der Komponente i mit der Dicke d zunächst für die Intensität der Substratsignale

$$I_{s,k}^o = JTS_s n_s \lambda(E_{s,k}) e^{-d/\lambda(E_{s,k})} = I_{s,k}^h e^{-d/\lambda(E_{s,k})}. \quad (2.11)$$

Das hochgestellte o kennzeichnet den Fall einer dünnen Schicht der Komponente i auf einem Substrat. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt die Intensität des Substratsignals I_s^o dementsprechend ab. Die Intensität der Schicht bestehend aus Komponente i wächst dahingegen mit steigender Schichtdicke.

$$I_{i,j}^o = JTS_i n_i \lambda(E_{i,j}) (1 - e^{-d/\lambda(E_{i,j})}) = I_{i,j}^h (1 - e^{-d/\lambda(E_{i,j})}) \quad (2.12)$$

Beide Gleichungen können nun kombiniert, nach der Schichtdicke d umgestellt und numerisch gelöst werden. Aus der resultierenden Schichtdicke kann über die Dichte der Schicht wiederum die Anzahl an Atomen berechnet werden. Entscheidend für die Güte der Ergebnisse sind die gewählten Werte für die atomaren Dichten n_i und n_s sowie die inelastischen mittlere freien Weglängen, welche die Ergebnisse letztlich stark beeinflussen. Typische Genauigkeiten liegen im Bereich von etwa 10 %. Die hier gezeigten Gleichungen berücksichtigen weiterhin nicht, dass die mittlere freie Weglänge eines Elektrons davon abhängig ist, in welcher Matrix es sich bewegt. Sofern nicht die universelle Abhängigkeit nach Seah verwendet wird, müssen daher streng genommen unterschiedliche Werte für λ im Substrat und in der aufgebrauchten Schicht verwendet werden.

Besonderheiten bei der Untersuchung von Clustern und Nanopartikeln

Im Zuge einer XPS-Charakterisierung können umfangreiche Informationen über die elektronischen Eigenschaften der untersuchten Probe erhalten werden, wobei sowohl der Ausgangszustand als auch der Endzustand Einfluss auf die erhaltenen Spektren haben. Cluster zeichnen sich, wie bereits erwähnt, durch eine im Vergleich zum Atom oder zum Festkörper besondere elektronische Struktur aus. Dies zeigt sich auch im Verhalten der Cluster bei XPS-Untersuchungen. Häufig ist dabei interessant, wie stark sich die Bindungsenergie eines Photoelektrons im Cluster von

dem Wert des Festkörpers unterscheidet. Untersucht wird jedoch auch, welchen Einfluss der Nanopartikelcharakter auf die Form, im Detail die Breite und Asymmetrie, der Photoelektronenlinien hat. [64, 65]

Zahlreiche Quellen berichten von einer Verschiebung der Photoelektronenlinien hin zu größeren Bindungsenergien im Falle von Nanopartikeln im Vergleich zum Festkörpermateriale. [64, 65, 69–76] Je kleiner der Cluster ist, desto weiter ist die Bindungsenergie gegenüber dem Festkörper verschoben. Dies wird häufig auf einen Endzustandseffekt und Relaxationsprozesse zurückgeführt. Durch den Ionisationsprozess entsteht ein positiv geladenes Loch im Cluster. Die positive Ladung verbleibt zusätzlich auf dem Cluster, und kann nicht so effektiv abgeschirmt werden, wie dies für einen Festkörper der Fall ist. Dadurch wird das Photoelektron stärker an den Cluster gebunden. Mason führt jedoch basierend auf XPS- und Röntgenabsorptionsmessungen (XAS) an, dass beide Methoden im Rahmen der experimentellen Fehler die gleichen Verschiebungen der Bindungsenergien im Vergleich zum Festkörper zeigen. Daraus schließt Mason, dass nicht der Endzustandseffekt für diese Verschiebung verantwortlich ist, sondern ein Ausgangszustandseffekt, maßgeblich die veränderte elektronische Struktur der geträgerten Nanopartikel im Vergleich zum Festkörper. [77] Mit einem thermodynamischen Modell wird dabei die Verschiebung der Bindungsenergie aufgrund dieses Ausgangszustandseffekts berechnet.

Beide Effekte sind allerdings im Allgemeinen verantwortlich für die beobachteten Bindungsenergien und werden daher kurz aufgegriffen, wobei einzelne Beiträge diskutiert werden.

Die Lage beziehungsweise Verschiebung des Endzustands wird hauptsächlich durch die verschiedenen Relaxationswege beeinflusst. Die Energie, die bei der Umlagerung des Elektronensystems frei wird, kann dabei zusätzlich auf das Photoelektron übertragen werden. Im Zuge der Relaxation muss noch zwischen Relaxationsprozessen im Cluster an sich und in Kombination mit dem Substrat unterschieden werden. Sowohl für die intra- als auch die extraatomare Relaxation sind die elektronischen Eigenschaften des Clusters und des Substrats entscheidend. Leitfähige Materialien zeigen hierbei oftmals ein gänzlich anderes Verhalten als Isolatoren. Daneben hat die Coulomb Energie des auf der Oberfläche verbleibenden geladenen Clusters einen entscheidenden Einfluss auf die Energie des Endzustands. Diese ist wiederum abhängig von der Größe des Clusters. [56, 64, 65]

Die Lage des Ausgangszustands verschiebt sich ebenfalls, da ein Cluster aus wenigen Atomen besteht und ein großer Anteil davon wiederum an der Oberfläche des Clusters liegt. Dies führt zu einer im Vergleich zum Festkörper veränderten elektronischen Struktur und einer veränderten Bindungsenergie der Photoelektronen. Hinzu kommt, dass sich an der Grenzfläche zwischen Cluster und Oberfläche eine

elektrische Doppelschicht ausbildet. Je kleiner der Cluster ist, desto mehr Atome des Clusters befinden sich anteilig in dieser Schicht, sodass der Einfluss des Kontaktpotentials mit sinkender Clustergröße immer wichtiger wird. Diese Wechselwirkung zwischen Cluster und Substrat stellt den wichtigsten Einfluss auf die energetische Lage des Ausgangszustands dar. [64, 65]

Cluster und Nanopartikel zeigen neben diesen Effekten, die meistens zu einer höheren Bindungsenergie im Vergleich zum Festkörper mit sinkender Clustergröße führen, eine Verbreiterung der Photoelektronenlinien, sowie eine asymmetrische Signalform. Letztere äußert sich in einer Schulter auf der Hochenergieseite des Photoelektronensignals. Eine Verbreiterung der Photoelektronenlinien lässt sich häufig durch das Vorliegen von Clustergrößenverteilungen erklären. [64, 65]

Im Vergleich zum Festkörper sind auch die Bindungsenergien der Photoelektronen von Atomen aus der Oberfläche verschoben. Im Falle von Gold, Platin und Silber wird dabei eine Verschiebung hin zu kleinerer Bindungsenergie als beim Festkörper beobachtet. Dies wird von Citrin und Wertheim auf einen Ausgangszustandseffekt zurückgeführt. [78]

Um die Ursachen des bei Clustern und Nanopartikeln beobachteten Größeneffekts zu bestimmen, sind letztlich neben der XPS weitere Messmethoden notwendig. Im Rahmen dieser Arbeit ist der Größeneffekt selbst jedoch ein Hilfsmittel, das es erlaubt, das Vorliegen isolierter, massenselektierter Cluster zu untersuchen und gleichzeitig Informationen über die Wechselwirkung mit dem Substrat zu erhalten. Im Zuge der Auswertung werden daher immer beide möglichen Erklärungen, sprich Änderung des Ausgangszustands, sowie Relaxations- und Abschirmungseffekte, für die beobachteten Größeneffekte angeführt.

Experimentelle Durchführung

Alle XPS-Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Joachim Klett vom Institut für Material- und Geowissenschaften der Technischen Universität Darmstadt und Florian Neuberger durchgeführt und ausgewertet. Genutzt wurde der Halbkreisanalysator *Phoibos 150* der Firma *SPECS*, der in der DAISY-FUN Apparatur (Darmstädter Integriertes System für Fundamentale Untersuchungen) integriert ist. Die Messungen wurden dabei mit Röntgenstrahlen einer $Al_{K\alpha}$ -Anode (XR 50) durchgeführt. Sofern nicht anders vermerkt, wurden die zuvor hergestellten Proben an Luft zwischen den Apparaturen transportiert. Zusätzliche XPS-Studien wurden an der Photonenquelle BESSY II mit Synchrotron-Strahlung durchgeführt, während die Proben unter UHV-Bedingungen von Darmstadt nach Berlin transferiert wurden. Die in dieser Arbeit erhaltenen Bedeckungen beziehungsweise Zusammensetzungen und

die Bindungsenergien der Photoelektronen wurden von Dr. Joachim Klett und Florian Neuberger beziehungsweise ermittelt. Bezüglich der Bindungsenergien wird dabei eine Genauigkeit von $\pm 0,05$ eV erreicht.

2.10.2 Rastertunnelmikroskopie (STM)

Die Rastertunnelmikroskopie (engl. Scanning Tunneling Microscopy, STM) stellt eine von zahlreichen Rastersondenmethoden dar, die in der Oberflächenanalytik und -charakterisierung eingesetzt werden. [79] Allen Methoden gemeinsam ist dabei das systematische Abrastern der zu untersuchenden Oberflächen bei gleichzeitiger orts aufgelöster Messung einer Wechselwirkung zwischen Messsonde und Oberfläche, woraus letztlich eine Abbildung der Wechselwirkung in Abhängigkeit vom Ort erhalten wird.

Die Rastertunnelmikroskopie, die 1981 durch Binnig und Rohrer entwickelt wurde, nutzt dabei den quantenmechanischen Tunneleffekt aus und erlaubt es, elektrisch leitfähige Proben mit atomarer Auflösung zu untersuchen. [80] Die Methode ist daher grundsätzlich für die Untersuchung geträgerter Cluster interessant. Im Experiment wird eine metallische Spitze in einem Abstand im Nanometerbereich über die Probe gerastert. Dazu dienen in der Regel Piezoelemente, welche eine genaue Positionierung der Spitze bezüglich der Probe erlauben. Zwischen Spitze und Probe wird ein elektrisches Potential angelegt, welches letztlich die Beobachtung des quantenmechanischen Tunnelstroms ermöglicht. Der Tunneleffekt lässt sich mit Hilfe der klassischen Physik nicht beschreiben. Lediglich die Quantenmechanik liefert eine Erklärung für die Tatsache, dass ein Teilchen, beispielsweise ein Elektron, eine energetische Barriere überwinden beziehungsweise durchtunneln kann, auch wenn ihm dafür klassisch nicht genügend Energie zur Verfügung steht. Dies ist nur möglich, da die Wellenfunktion, die dieses Teilchen beschreibt, an den Grenzen der Barriere nicht einfach verschwindet, sondern lediglich exponentiell abfällt. Bei ausreichend kleiner Masse und genügend schmaler Energiebarriere kann ein Teilchen daher durch diese tunneln. Auf die theoretische Beschreibung soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden. Diese kann in der entsprechenden Literatur nachgelesen werden. [56, 79, 81]

Die STM wird in der Praxis häufig verwendet, um die Topographie einer Oberfläche abzubilden. Dabei gilt es zu beachten, dass im Grunde kein Abbild der Oberflächentopographie, sondern der Elektronendichte erhalten wird. Damit erscheinen Punkte mit anderer Elektronendichte im resultierenden STM-Bild topographisch an einer anderen (Höhen-)Position. Stufen und Defekte einer Oberfläche können damit hervorgehoben abgebildet werden.

Weitere Effekte sind zu beachten, wenn geträgerte Cluster und Nanopartikel untersucht werden. Glanz et al. berichten, dass die Größe der beobachteten Nanopartikel auf hochorientiertem pyrolytischem Graphit (HOPG) vom Tunnelstrom und der Tunnelspannung abhängig ist. Sie weisen ebenfalls darauf hin, dass die Geometrie der Spitze die laterale Form der Ausdehnung der Nanopartikel beeinflusst und die Höhe der Partikel durch eine Verformung des Substrats verfälscht werden kann. [82] Die Geometrie der Messspitze wird relevant, wenn die Abmessungen der Messspitze in der gleichen Größenordnung wie die der Nanopartikel selbst liegen. In diesem Fall wird eine Faltung des Oberflächenprofils mit der Geometrie der Spitze erhalten. Dies gilt jedoch auch für die Betrachtung reiner Oberflächen und stellt kein spezifisches Problem bei der Charakterisierung von Nanopartikeln dar. Werden sehr kleine Cluster beziehungsweise Strukturen mit größeren Spitzen untersucht, kann auch anstelle einer Abbildung der Probe ein Abbild der Spitze erhalten werden. [56, 83–86] Weiterhin muss beachtet werden, dass Cluster bei der Messung durch die Messspitze verschoben werden können. Dies ist vor allem dann der Fall, wenn nur sehr schwache Wechselwirkungen zwischen Cluster und Oberfläche auftreten, wie beispielsweise bei Edelmetallclustern auf HOPG. [76, 87] Die Charakterisierung von geträgerten Clustern und Nanopartikeln stellt damit keine einfache Routineaufgabe dar. Die Beispiele aus der Literatur zeigen vor allem, dass die Daten bezüglich Größe, Höhe und elektronischer Eigenschaften der Cluster sehr vorsichtig analysiert werden müssen. Die in dieser Arbeit durchgeführten STM-Untersuchungen werden an Luft mit einem *easyScan 2* STM der Firma *NanoSurf* durchgeführt. Der maximale Rasterbereich liegt bei 550x560 nm in der Probenebene und 200 nm senkrecht dazu. Neben der Aufnahme von Oberflächentopographien ist auch die Messung von Strom-Spannungs- und Strom-Abstandskennlinien möglich, um lokal elektronische Eigenschaften einer Probe zu untersuchen. [56, 79]



3 Charakterisierung der Clusterquelle und Ionenoptik

Stellvertretend für die zahlreichen Parameter, welche sich auf die Clustererzeugung und die Transmission des Clusterstrahls durch die gesamte Apparatur auswirken, sollen in diesem Abschnitt die Auswirkungen einiger Betriebsparameter exemplarisch untersucht werden. Die erhaltenen Ergebnisse liefern wichtige Ansatzpunkte für den Betrieb und die Optimierung der Depositionsparameter in späteren Experimenten. Im ersten Teil dieses Kapitels wird die Betriebsweise der Clusterquelle untersucht, bevor im zweiten Abschnitt Teile der Ionenoptik und schließlich die Homogenität erstellter Proben, sowie die kinetische Energie der Cluster genauer untersucht werden.

3.1 Betriebsparameter der Clusterquelle

3.1.1 Einfluss der Aggregationslänge

Die Aggregationslänge, also der Abstand zwischen Sputterkopf und Blende des Aggregationsrohrs, ist eine der entscheidenden Größen, welche die Clusterbildung beeinflusst. Die Aggregationslänge bestimmt, wie viel Zeit die entstehenden Cluster für das Wachstum haben. Je größer die Aggregationslänge ist, desto mehr Zeit haben die Cluster, um zu größeren Aggregaten zu wachsen.

Tabelle 3.1: Parametersatz a zur Bestimmung des Einflusses der Aggregationslänge.

L_{agg}	=	variabel	$U_{Skimmer}$	=	0 V
\dot{V}_{Ar}	=	18,0 %	U_{Linse1}	=	50 V
\dot{V}_{He}	=	2,8 %	$U_{QMS-Eingang}$	=	-30 V
P	=	16 W	$U_{QMS-Vor-/Nachfilter}$	=	-219 V
T	≈	-188 °C	$U_{QMS-Vorspannung}$	=	-188,8 V
			$U_{QMS-Ausgang}$	=	-650 V

Dieses Verhalten zeigt sich gut am Beispiel von Au_N^+ -Clustern in Abbildung 3.1. Die zugehörigen Aufnahmeparameter sind in Tabelle 3.1 und 3.2 zusammengefasst. Gezeigt ist jeweils die Clustergröße, welche unabhängig vom Atom am intensivsten

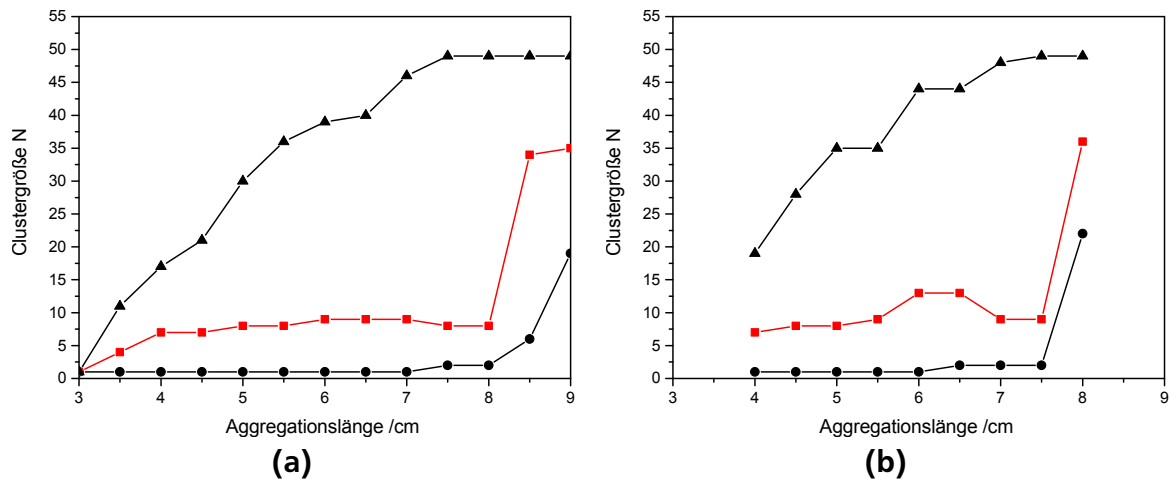


Abbildung 3.1: Entwicklung der Clustergröße und deren Verteilung in Abhängigkeit der Aggregationslänge für die zwei verschiedenen Einstellungen der Clusterquelle aus Tabelle 3.1 und 3.2 am Beispiel von Au_N^+ -Clustern. Angegeben ist jeweils die minimal (Kreise) und maximal (Dreiecke) zu beobachtende Clustergröße sowie die intensivste Clusterspezies (rot). Es zeigt sich, dass für die Bildung und Detektion von Clustern eine von den restlichen Parameter abhängige Mindestaggregationslänge benötigt wird. Darüber hinaus ergibt sich ein klarer Trend für die Bildung größerer Cluster mit steigender Aggregationslänge.

Tabelle 3.2: Parametersatz b zur Bestimmung des Einflusses der Aggregationslänge.

L_{agg}	=	variabel	$U_{Skimmer}$	=	0 V
\dot{V}_{Ar}	=	12,0 %	U_{Linse1}	=	50 V
\dot{V}_{He}	=	12,0 %	$U_{QMS-Eingang}$	=	-30 V
P	=	variabel	$U_{QMS-Vor-/Nachfilter}$	=	-219 V
T	\approx	-188 °C	$U_{QMS-Vorspannung}$	=	-188,8 V
			$U_{QMS-Ausgang}$	=	-650 V

im Spektrum vorkommt (rot), und daneben die jeweils kleinste (Kreise) und größte (Dreiecke) zu beobachtende Clusterspezies. Damit ist es möglich, die Verteilung der Cluster in Abhängigkeit von der Aggregationslänge zu beurteilen. Hierbei wird deutlich, dass eine gewisse Mindestaggregationslänge notwendig ist, damit neben dem Atom überhaupt Cluster entstehen beziehungsweise die Quelle verlassen können. Es zeigt sich darüber hinaus, dass diese mindestens erforderliche Aggregationslänge von den restlichen Quellenparametern abhängt. Der Vergleich der beiden Messreihen ergibt, dass einmal schon bei 3 cm Aggregationslänge das Atom sichtbar wird, während im zweiten Beispiel hingegen 4 cm Aggregationslänge notwendig sind, um das Atom nun auch direkt neben weiteren Clustern detektieren zu können. Bemerkenswert ist weiterhin, dass die im Spektrum intensivste Clustergröße mit acht bis neun

Atomen über einen weiten Bereich der Aggregationslänge konstant ist. Bei mittleren Aggregationslängen im Bereich von etwa 7-8 cm zeigt das Spektrum eine bimodale Verteilung, wobei der Ast mit kleineren Clustern die höhere Intensität aufweist. Dies ist exemplarisch in Abbildung 3.2 gezeigt. Im Falle von Parametersatz b zeigt sich vor dieser Aufspaltung ein Bereich, in dem mittelgroße Cluster mit ca. 13 Atomen die intensivste Clustergröße darstellen. Mit weiter steigender Aggregationslänge spaltet sich das Spektrum auf, wobei nun wieder Cluster bestehend aus acht bis neun Atome die intensivste Clustergröße bilden.

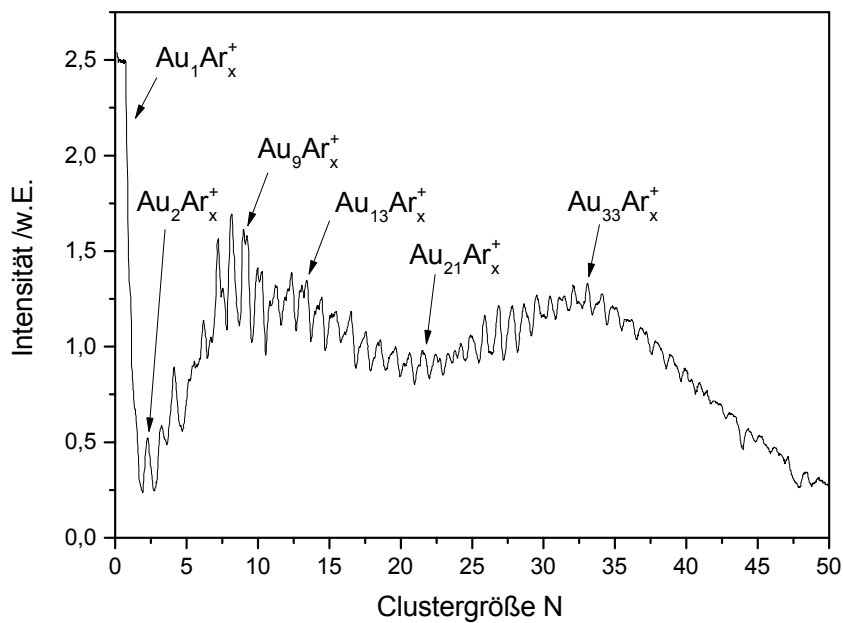


Abbildung 3.2: Beispielhaftes Massenspektrum von Au_N^+ -Clustern (Parametersatz Abbildung 3.1 a, Tabelle 3.1, $L_{agg}=7,5$ cm), das die Ausbildung einer bimodalen Verteilung zeigt. Um $N = 1$ sind sehr große Signale erkennbar, die auf Ar^+ sowie $Au_1Ar_x^+$ -Cluster zurückzuführen sind. Im Vergleich zum Beispielspektrum in Abbildung 2.11 sind hier keine Signale der reinen Au_N -Cluster zu erkennen, vielmehr sind nur Spezies mit anhaftendem Argon sichtbar. Darüber hinaus sind die Signale nicht basisliniensepariert, was durch eine geringe Auflösung des Massenfilters bedingt ist, welcher auf hohe Transmission der Cluster hin optimiert ist. Dies wird durch das an den Clustern anhaftende Argon noch weiter verstärkt.

Beide Parametersätze zeigen bei weiter steigender Aggregationslänge ab 7,5 cm eine deutliche Verschiebung hin zu größeren Clustern. Kleinere Cluster können gar nicht mehr beobachtet werden. Darüber hinaus wird eine Abnahme des Gesamtclusterstroms mit steigender Aggregationslänge beobachtet. Je größer die Aggre-

gationslänge ist, desto mehr Material wird an den Wänden des Aggregationsrohrs abgeschieden, sodass weniger Cluster das Aggregationsrohr verlassen. Des Weiteren sinkt die absolute Anzahl an Clustern, da nun größere Cluster aus dem vorhandenen Material gebildet werden. Letztendlich gilt es für den zu deponierenden Cluster im Experiment die optimale Aggregationslänge im Zusammenspiel mit den im folgenden Abschnitt untersuchten Parametern zu finden, wie auch Pratontep et al. berichten. [51] Als grundsätzliche Tendenz lässt sich jedoch festhalten, dass zur Bildung größerer Cluster größere Aggregationslängen benötigt werden. Im Vergleich dazu zeigen die Ergebnisse von Yin anders als dessen Erwartungen, dass die Clustergröße mit steigender Aggregationslänge zunächst abnimmt, um bei weiter steigender Aggregationslänge wieder anzusteigen, wobei am Minimum der Größe ein Maximum der Depositionsrate beobachtet wird. [47]

3.1.2 Variation der Gasflüsse

In diesem Abschnitt sollen die Einflüsse des Argon- und Helium-Stroms auf die erhaltenen Clusterverteilungen untersucht werden. Der Gasfluss an Argon und Helium, welcher in das Aggregationsrohr eingeleitet wird, beeinflusst entscheidend die Synthesebedingungen der Cluster. Argon selbst dient einerseits als Sputtergas, andererseits auch als Inertgas, welches die beim Aggregationsprozess frei werdende Kondensationswärme abführt. Zu diesem Zweck wird zusätzlich auch Helium in die Quelle eingeleitet. Die Wärmeleitfähigkeit des Heliums ist dabei höher als die des Argons. Trotzdem ist mit dem schwereren Argon unter Umständen eine effektivere Kühlung möglich. [88, 89]

Wird mehr Argon in die Clusterquelle eingeleitet, können mehr Argon-Ionen gebildet werden, die zum Sputterprozess beitragen, sodass mehr Material vom Target abgetragen werden kann. Darüber hinaus steigt aber auch der Druck im Aggregationsrohr durch eine Erhöhung des Argon-Flusses. Dies hat einen Einfluss auf die Zeit, die die Cluster im Aggregationsrohr verweilen, was wiederum entscheidend für die entstehende Clusterverteilung ist. Bekannt ist jedoch auch, dass mit weiter steigendem Druck im Aggregationsrohr die Sputterausbeute sinkt. [88] Helium, welches nur als Inertgas dient, kann genutzt werden, um den Druck im Aggregationsrohr zu erhöhen ohne weiteres Argon in die Quelle einzuleiten.

Hihara berichtet von einer Zunahme der Clustergröße mit steigendem Helium-Fluss, während die Verteilung der Cluster mit steigendem Argon-Fluss breiter wird und die Intensität der Cluster abnimmt. [88] Für deutlich größere Cluster, als die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten, berichten Pratontep et al. für Sputtern mit Hilfe von elektrischen Wechselfeldern von einer Abnahme der Breite der Clusterverteilung und

einer Verschiebung hin zu kleineren Clustern mit steigendem Helium-Fluss. [51] Yin berichtet in seiner Dissertation von einer Zunahme der Clustergröße mit steigendem Argon-Fluss, während ein steigender Helium-Fluss zu einer Abnahme der Clustergröße führt. [47] Diese widersprüchlichen Ergebnisse machen deutlich, dass es unerlässlich ist, die in dieser Arbeit aufgebaute Quelle zu charakterisieren.

Am Beispiel von Au_N^+ -Clustern soll exemplarisch das Verhalten der aufgebauten Clusterquelle mit Hilfe der Abbildungen 3.3 a-f aufgezeigt werden. Der Argon-Fluss wurde dazu bei unterschiedlichen Helium-Flüssen variiert. Die weiteren Aufnahmeparameter sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Dabei zeigt sich der generelle Trend, dass bei kleinen Argon-Flüssen zunächst Cluster mittlerer Größe nachgewiesen werden. So sind beispielsweise die Cluster Au_N^+ mit $N = 1 - 4$ unabhängig vom Helium-Fluss gar nicht zu beobachten, solange der Argon-Fluss unterhalb von etwa 10 % liegt. Unter diesen Synthesebedingungen werden mittlere Clustergrößen von $N = 15 - 35$ beobachtet. Die maximale Clustergröße liegt je nach Helium-Fluss bei bis zu $N = 50$. Hier liegt die Obergrenze der messbaren Clustergröße auf Grund des in diesen Experimenten verwendeten Quadrupolmassenfilters. Weiterhin muss beachtet werden, dass die Intensität der einzelnen Cluster durch das Transmissionsverhalten der ionenoptischen Bauteile und des QMS beeinflusst wird. Dies wird in einem späteren Abschnitt im Detail behandelt.

Tabelle 3.3: Parametersatz zur Untersuchung des Einflusses der Gasströme an Argon und Helium.

L_{agg}	=	6 cm	$U_{Skimmer}$	=	1 V
\dot{V}_{Ar}	=	variabel	U_{Linse1}	=	54,3 V
\dot{V}_{He}	=	variabel	$U_{QMS-Eingang}$	=	-5 V
P	=	15 W	$U_{QMS-Vor-/Nachfilter}$	=	-159 V
T	\approx	-165 bis -184 °C	$U_{QMS-Vorspannung}$	=	-198 V
			$U_{QMS-Ausgang}$	=	-396 V

Anhand der Abbildungen 3.3 a-f kann nun gut der Einfluss der Gasflüsse auf die intensivste sowie die minimal und maximal zu beobachtende Clustergröße diskutiert werden. Die neben dem Atom intensivste Clustergröße steigt dabei für Helium-Flüsse unterhalb von 30 % mit steigendem Argon-Fluss an. Bei höheren Helium-Flüssen zeigt die intensivste Clustergröße hingegen keine starke Variation mit dem Argon-Fluss. Darüber hinaus kann ein Sprung in den Kurven beobachtet werden, der Bereiche trennt, in denen Cluster aus etwa 10 beziehungsweise mehr als 20 Atomen die intensivste Clustergröße darstellen. Die Ursache dieses sprunghaften Anstiegs der Clustergröße bleibt dabei unklar. Festzuhalten ist jedoch, dass der Argon-Fluss,

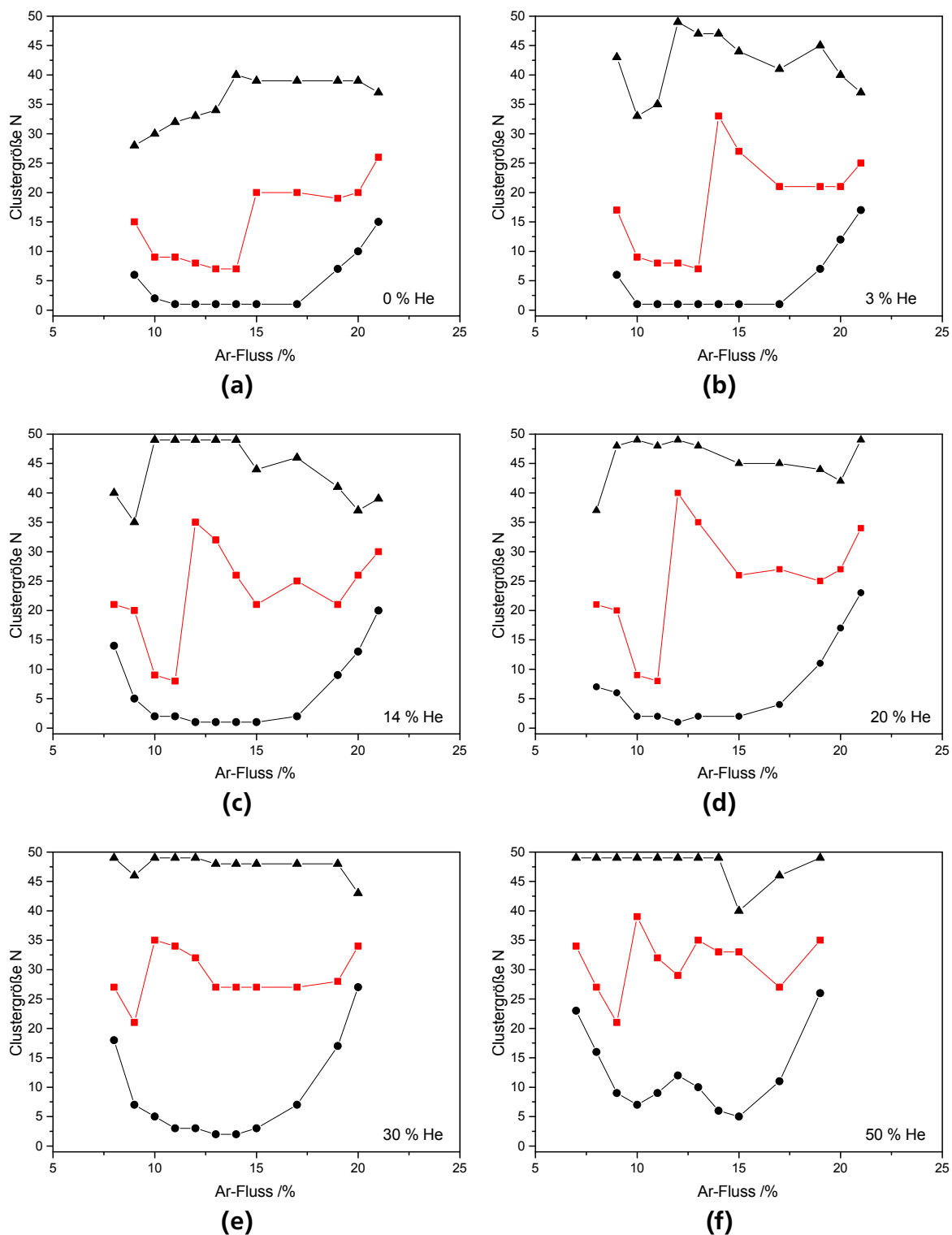


Abbildung 3.3: Einfluss der Argon- und Helium-Ströme auf die resultierenden Clusterverteilungen für Au_N^+ -Cluster. Die am häufigsten beobachtete Clustergröße (größte Intensität im Spektrum) ist jeweils rot dargestellt. Zusätzlich sind die kleinste beobachtbare Clustergröße (Kreise) und die größte zu beobachtende Clusterspezies (Dreiecke) gezeigt.

bei dem dieser Sprung zu beobachten ist, mit zunehmendem Helium-Strom hin zu kleineren Argon-Strömen verschoben ist.

Die maximale Clustergröße zeigt darüber hinaus keine sehr starke Abhängigkeit vom Helium- und Argon-Strom. Ohne Helium kann ein leichter Anstieg der maximalen Clustergröße beobachtet werden. Schon ab einem Helium-Strom von 3 % kann die maximale Clustergröße als weitestgehend konstant angesehen werden und ist unabhängig vom Argon-Strom.

Die minimale Clustergröße erweist sich als weitestgehend unabhängig vom Helium-Fluss, hängt aber vom eingestellten Argon-Fluss ab. Alle erhaltenen Kurven zeigen ein Minimum im Bereich von Argon-Flüssen um 12-15 %. Möglich ist hier eine Korrelation mit dem sprunghaften Anstieg der intensivsten Clustergröße, wobei auch hier die Ursache für das beobachtete Verhalten unklar bleibt.

In Abbildung 3.4 sind die Intensitäten verschiedenen Au_N^+ -Cluster bestehend aus $N = 3, 9, 21, 42$ Atomen zusätzlich in Abhängigkeit des Argon-Stroms für verschiedene Helium-Ströme aufgetragen. Zunächst kann festgehalten werden, dass der Einfluss des Argon- und Helium-Flusses auf den Au_{21}^+ -Cluster am größten ist, was darauf zurückzuführen sein kann, dass die Synthesebedingungen für diesen Clustergrößenbereich optimiert wurden. Bei kleineren Helium-Flüssen unter 20 % können dabei für diesen Cluster zwei Maxima, getrennt durch ein sehr deutliches Minimum, in Abhängigkeit vom Argon-Strom beobachtet werden. Dieses wird ebenfalls für den Au_9^+ -Cluster nachgewiesen. Die Position des Minimums scheint dabei mit dem sprunghaften Anstieg der intensivsten Clustergröße in den Abbildungen 3.3 a-f zu korrelieren. Dahingegen wird für Au_3^+ nur ein Maximum beobachtet, während der Argon-Strom auf die generell sehr geringe Intensität des Au_{42}^+ -Clusters kaum Einfluss hat und keine ausgeprägten Maxima vorhanden sind. Mit steigendem Helium-Fluss sinkt die Intensität aller Cluster deutlich ab. Lediglich die Intensität des Au_{42}^+ steigt leicht an. Bis hin zu 50 % Helium-Fluss können im Falle des Au_{21}^+ weiterhin zwei Maxima beobachtet werden. Dies ist für keinen der anderen Cluster der Fall und deutet wiederum auf die Optimierung der Syntheseparameter für diesen Größenbereich hin. Letztlich lässt sich festhalten, dass höhere Intensitäten der Cluster bei höheren Argon-Strömen erhalten werden. Hier erscheint der Bereich zwischen 15 und 20 % für weitere Experimente als sinnvoll. Helium, welches allgemein die Clusterbildung begünstigen soll, führt im Rahmen der hier gezeigten Experimente grundsätzlich zu einer Verringerung der Clusterintensitäten und hat darüber hinaus keinen sehr deutlichen Effekt auf die beobachteten Intensitätsverläufe. Lediglich für den größten untersuchten Cluster Au_{42}^+ kann eine geringe Zunahme der Intensität mit steigendem Helium-Fluss beobachtet werden, was darauf hindeutet, dass Helium die Bildung solcher größeren Cluster begünstigt.

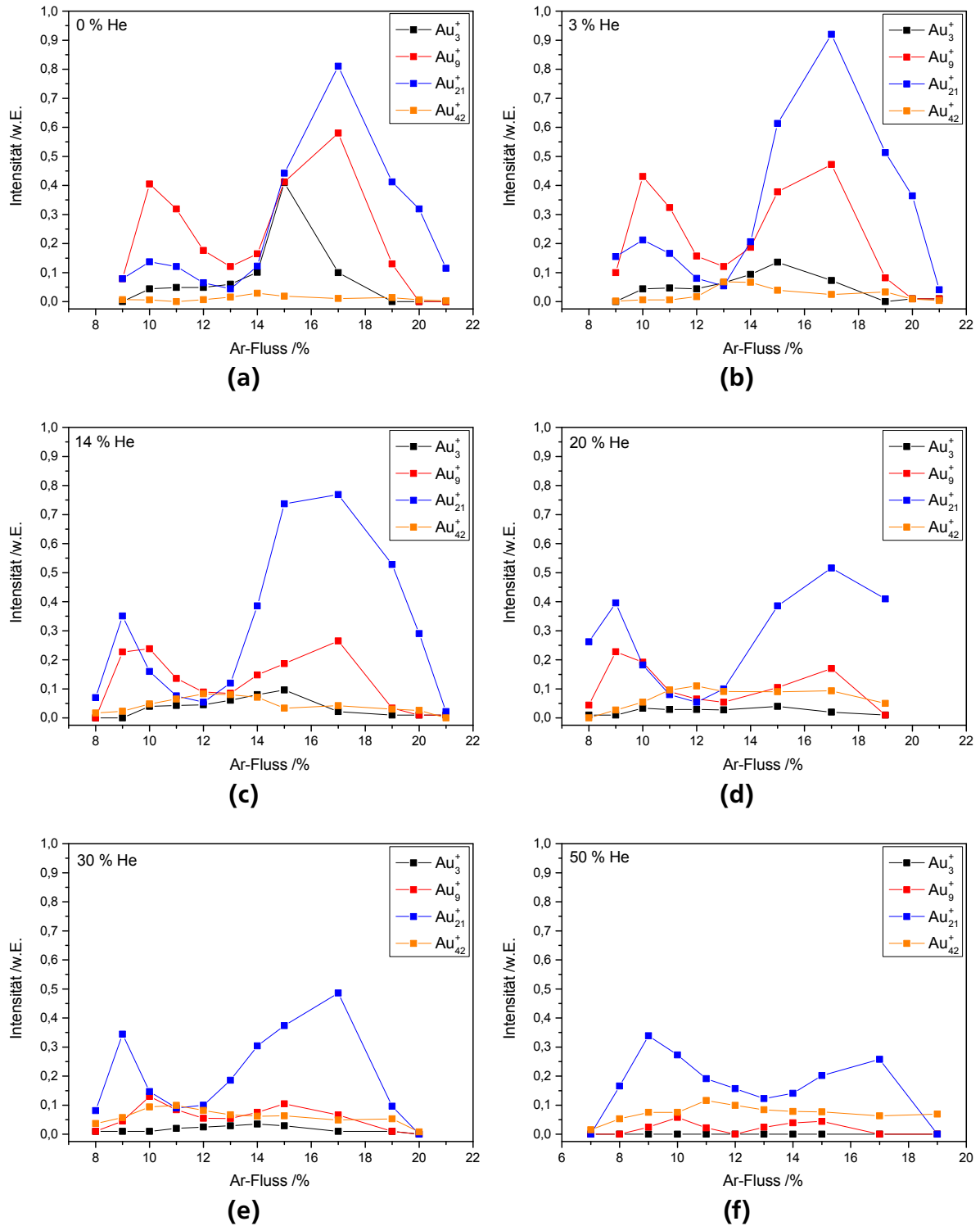


Abbildung 3.4: Abhängigkeit der Clusterintensität für ausgewählte Au_N^+ -Cluster mit $N = 3, 9, 21, 42$ vom Argon-Strom für sechs unterschiedliche Helium-Ströme. Die Intensitäten der Messreihen sind trotz der Auftragung in willkürlichen Einheiten miteinander vergleichbar.

3.1.3 Bedeutung der Sputterleistung

Alle Experimente dieser Arbeit werden mit konstanter Sputterleistung durchgeführt. Die Spannungsquelle des Magnetrons regelt entsprechend dem zugeführten Argon-Fluss die zwischen Target und Anodenblech anliegende elektrische Potentialdifferenz und den fließenden elektrischen Strom so, dass eine konstante Leistungsaufnahme resultiert. In diesem Abschnitt wird untersucht, wie sich die Sputterleistung auf die erhaltenen Massenspektren auswirkt, beziehungsweise wie sich die Clusterintensität mit Hilfe der Sputterleistung optimieren lässt. Generell führt eine Erhöhung der Sputterleistung zu einer Erhöhung des Potentials zwischen Target und Anodenblech sowie der Stromaufnahme des Magnetrons. Die Erhöhung der Stromstärke ist dabei jedoch deutlich ausgeprägter als dies für die Potentialdifferenz zu beobachten ist. Letztere ist für die kinetische Energie der auftreffenden Argon-Ionen ausschlaggebend, sodass eine höhere Sputterleistung zu einer leicht steigenden kinetischen Energie der einschlagenden Ionen führt. Da die Stromstärke deutlicher steigt, ist davon auszugehen, dass mehr Argon-Ionen auf das Target treffen und somit die Menge an abgetragenen Target steigt. Wird bei konstanter Leistung der Argon-Fluss vergrößert, äußert sich dies in einer Abnahme der Potentialdifferenz und einer Zunahme des Stroms. Ähnliches gilt für die Erhöhung des Helium-Flusses, wobei der Effekt deutlich schwächer ausgeprägt ist als beim Argon. Dies entspricht den Erwartungen, da Helium aufgrund seines hohen Ionisierungspotentials selbst nur wenig zum Sputterprozess beiträgt.

Für Sputtern mittels Wechselspannung beschreiben Pratontep et al., dass Cluster in Abhängigkeit vom verwendeten Material innerhalb eines optimalen Bereichs der Sputterleistung effektiv gebildet werden können. Zu kleine Leistungen führen nicht zu ausreichend hohen Sputterraten, während zu hohe Leistungen das Plasma destabilisieren. [51] Hihara und Sumiyama berichten hingegen von einer Zunahme der Clustergröße mit steigender Sputterleistung und erklären dies mit einer Zunahme der Dichte der vom Target abgetragenen Teilchen in der Aggregationszone. [88] Eine Zunahme der mittleren Clustergröße mit steigender Sputterleistung wird von Yin beobachtet. Dabei steigt auch die Größe des intensivsten Clusters zunächst an, bleibt dann aber über einen großen Bereich der Sputterleistung annähernd konstant. [47]

In Abbildung 3.5 sind zwei Messreihen gezeigt, welche die Intensität einzelner Au_N^+ -Cluster in Abhängigkeit von der Sputterleistung für die aufgebaute Quelle zeigen. Die entsprechenden Aufnahmeparameter sind in Tabelle 3.4 und 3.5 zusammengefasst.

Tabelle 3.4: Parametersatz a zur Bestimmung des Einflusses der Sputterleistung.

L_{agg}	=	6,0 cm	$U_{Skimmer}$	=	0 V
\dot{V}_{Ar}	=	11,8 %	U_{Linse1}	=	53,4 V
\dot{V}_{He}	=	9,6 %	$U_{QMS-Eingang}$	=	-30 V
P	=	variabel	$U_{QMS-Vor-/Nachfilter}$	=	-310 V
T	<	-180 °C	$U_{QMS-Vorspannung}$	=	-182 V
			$U_{QMS-Ausgang}$	=	0 V

Tabelle 3.5: Parametersatz b zur Bestimmung des Einflusses der Sputterleistung.

L_{agg}	=	7,0 cm	$U_{Skimmer}$	=	0 V
\dot{V}_{Ar}	=	15,5 %	U_{Linse1}	=	53,4 V
\dot{V}_{He}	=	0 %	$U_{QMS-Eingang}$	=	-30 V
P	=	variabel	$U_{QMS-Vor-/Nachfilter}$	=	-310 V
T	\approx	-184 °C	$U_{QMS-Vorspannung}$	=	-182 V
			$U_{QMS-Ausgang}$	=	-650 V

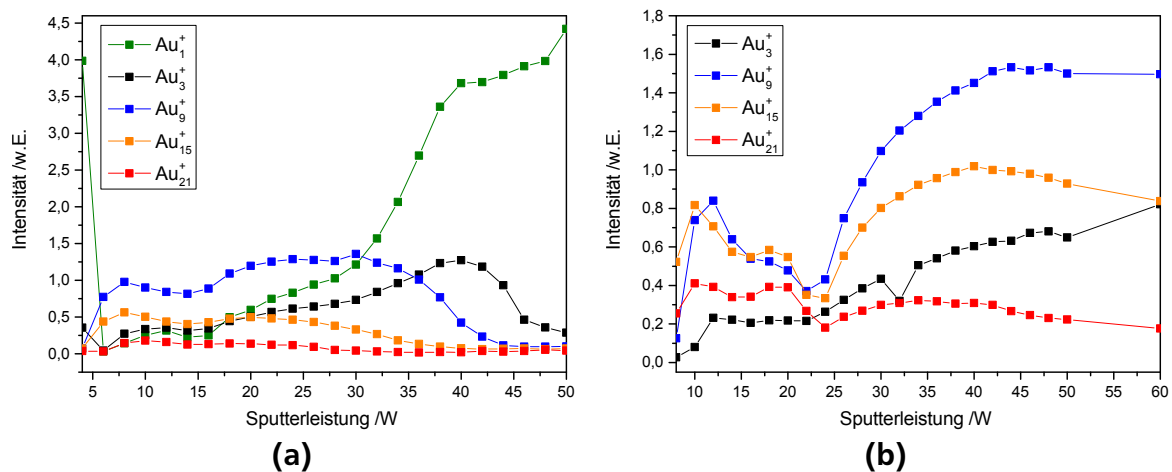


Abbildung 3.5: Intensität der Cluster Au_N^+ mit $N = 1, 3, 9, 15, 21$ in Abhängigkeit von der Sputterleistung. Die zwei Beispiele wurden mit verschiedenen Einstellungen der Clusterquelle aufgenommen, welche in Tabelle 3.4 und 3.5 aufgeführt sind. Deutlich wird, dass keine allgemeingültigen Aussagen getroffen werden können. Die Intensität der verschiedenen Cluster steigt dabei nicht einfach mit steigender Sputterleistung an. Vielmehr gilt es für jeden Cluster unter den sonst gegebenen Bedingungen eine optimale Sputterleistung zu ermitteln. Die Intensitäten der Messreihen untereinander sind trotz der Auftragung in willkürlichen Einheiten miteinander vergleichbar.

Deutlich wird, dass es schwierig ist, generelle Richtlinien für die Optimierung der Clusterintensität zu extrahieren, da die zwei verwendeten Einstellungen mit unterschiedlichen Argon- und Helium-Strömen sowie Aggregationslängen letztlich zu un-

terschiedlichen Verhalten führen. So zeigt die Messreihe in Abbildung 3.5 a, dass mit Ausnahme des Atoms und des Trimers die Intensitäten aller Cluster bei Sputterleistungen über etwa 35 W sinken. Letztlich nimmt auch die Intensität des Trimers ab, während immer mehr Atome beobachtet werden können. Die Messreihe in Abbildung 3.5 b deutet hingegen darauf hin, dass die Intensität der Cluster allenfalls nur leicht abfällt, wenn Sputterleistungen jenseits von 35 W eingestellt werden. In Abbildung 3.5 a zeigt sich, dass das Maximum der Intensität mit steigender Clustergröße zu kleineren Sputterleistungen hin verschoben wird. Das Maximum für das Au-Atom scheint jenseits von 50 W zu liegen. Für Au_3^+ liegt es um 40 W, wohingegen Au_9^+ bei etwa 25 W ein breites Maximum zeigt. Au_{15}^+ und Au_{21}^+ zeigen eine deutlich niedrigere Intensität. Ihre Maxima sind entsprechend dem Trend bei etwa 20 W beziehungsweise 10 W zu finden. Dieses Verhalten ist auch in Abbildung 3.5 b im Bereich bis etwa 25 W zu erkennen. Bei steigender Sputterleistung steigen bei dieser Einstellung der Quelle die Intensitäten aller untersuchten Cluster wieder stark an.

Die gezeigten Messreihen machen deutlich, dass die Sputterleistung für jeden Satz an Betriebsparametern separat optimiert werden muss. Als Richtlinie kann festgehalten werden, dass das Maximum der Intensität von Clustern mit $N > 3$ bei kleineren Sputterleistungen gefunden werden kann als dies für das Atom der Fall ist. Dies lässt sich möglicherweise darauf zurückführen, dass durch eine höhere Sputterleistung mehr Kondensationskeime gebildet werden und somit mehr Atome die Clusterquelle verlassen. Weiterhin muss jedoch festgehalten werden, dass es keine Möglichkeit gibt, die optimale Sputterleistung für einen bestimmten Cluster vorherzusagen, da dies zu stark von den übrigen Quellenparametern abhängt. Die hier verwendete Quelle zeigt nur bedingt das in der Literatur beschriebene Verhalten. Mit steigender Sputterleistung werden eher kleinere als größere Cluster gebildet. Ähnlich wie für das Sputtern mit elektrischen Wechselfeldern beschrieben, wird jedoch beobachtet, dass es für jeden Cluster einen optimalen Bereich der Sputterleistung gibt. Die Verteilung der Cluster beziehungsweise die intensivste sowie die maximal und minimal zu beobachtende Clustergröße zeigen dabei keine sehr ausgeprägte Abhängigkeit von der Sputterleistung. Vielmehr sind große Bereiche der Sputterleistung mit konstanten Werten zu beobachten. Mit steigender Sputterleistung kann jedoch je nach Einstellung auch ein Absinken der maximal zu beobachtenden Clustergröße beobachtet werden. Aussagen zur maximal beobachtbaren Clustergröße können hier jedoch nur eingeschränkt getroffen werden, da in den zugrundeliegenden Experimenten nur Cluster bis hin zum Au_{25}^+ untersucht wurden.

Ausgehend von den obigen Messreihen und allen Erfahrungen aus der Laborpraxis kann jedoch eine Sputterleistung um 15 W als ein guter Ausgangspunkt für die weitere Optimierung betrachtet werden. Hier lassen sich bei den gezeigten Beispielen

len alle untersuchten Cluster mit ausreichender Intensität beobachten. Eine solche intermediäre Einstellung ist damit auch eine gute Wahl für die Deposition einer Clustergrößenverteilung. Sputterleistungen in diesem Bereich sind auch wirtschaftlich sinnvoll. Ein Target kann damit etwa 40 Stunden verwendet werden, bevor es soweit abgetragen ist, dass es ausgetauscht werden muss, während bei etwa 45 W entsprechend weniger Betriebsstunden möglich sind.

Die bisherigen Abschnitte haben aufgezeigt, dass es ein starkes Wechselspiel zwischen den einzelnen Parametern untereinander gibt. Als letzter im Experiment zu variierender Parameter der Clusterquelle soll abschließend noch die Temperatur des Aggregationsrohrs beziehungsweise deren Einfluss betrachtet werden.

3.1.4 Auswirkung der Aggregationstemperatur

Die Temperatur des Aggregationsrohrs stellt einen wichtigen Parameter für die Clusterbildung dar. Durch die Kühlung der Wände des Aggregationsrohrs kann auch das im Inneren strömende Gas abgekühlt werden, was sich wiederum positiv auf das Clusterwachstum auswirkt. Eine effektive Kühlung der Cluster-Gas-Mischung führt die freiwerdende Kondensationswärme ab und erleichtert damit das Wachstum der Cluster. In der Literatur sind trotzdem widersprüchliche Aussagen zur Auswirkung der Temperatur zu finden. So beschreiben Haberland et al. und Goto et al., dass bei tieferen Temperaturen vermehrt kleine Cluster gebildet werden, weil mehr Kondensationskeime um das vom Target abgetragene Material konkurrieren. [5, 90] Diese Aussage wird auch von Mizuseki et al. gestützt, die mit Hilfe von Monte Carlo Simulationen unter anderem den Einfluss der Wandtemperatur in einer Clusterquelle simulieren. [91] Mit sinkender Temperatur werden in der Simulation kleinere Cluster gebildet. Andere Autoren, wie beispielsweise Brechignac et al. und Hihara et al., beschreiben einen gegensätzlichen Trend. Sie beobachten eine Verschiebung zu größeren Clustern, wenn die Temperatur des Aggregationsbereichs gesenkt wird. [88, 92] Als Erklärung wird beispielsweise angeführt, dass eine Senkung der Temperatur zu einer Verlangsamung des in der Quelle strömenden Gases führt, was eine längere Aggregationszeit zur Folge hat. [88]

In Abbildung 3.6 wird der Effekt der Aggregationsrohrtemperatur deutlich. Die gezeigten Daten wurden über den Verlauf des Abkühlens von Raumtemperatur auf $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit flüssigem Stickstoff aufgenommen. Die Aufnahmeparameter sind in Tabelle 3.6 zusammengefasst.

Es zeigt sich, dass bei Raumtemperatur zunächst keine Cluster gebildet werden. Erst durch das Kühlen des Aggregationsrohrs wird es möglich, Cluster zu beobachten. Dabei werden zunächst nur kleine Cluster erhalten. Die Intensität der größeren Clu-

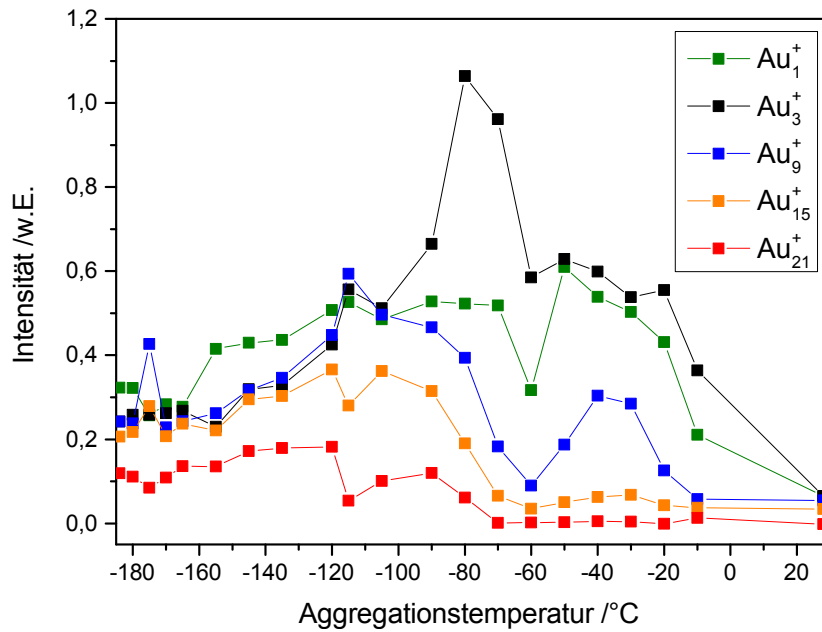


Abbildung 3.6: Einfluss der Aggregationstemperatur auf die Intensität ausgewählter Au_N^+ -Cluster aufgenommen während des Abkühlprozesses der Clusterquelle mit den in Tabelle 3.6 angegebenen Betriebsparametern. Für jeden Cluster kann dabei eine optimale Aggregationstemperatur gefunden werden. Deutlich wird dabei jedoch auch, dass eine bestimmte Höchsttemperatur des Aggregationsrohrs unterschritten werden muss, damit effektiv Cluster gebildet werden können. Die Intensitäten der Messreihen sind mit denen in Abbildung 3.7 trotz der Auftragung in willkürlichen Einheiten miteinander vergleichbar.

Tabelle 3.6: Parametersatz a zur Bestimmung des Einflusses der Aggregationstemperatur.

L_{agg}	=	7,0 cm	$U_{Skimmer}$	=	0 V
\dot{V}_{Ar}	=	15,6 %	U_{Linse1}	=	53,4 V
\dot{V}_{He}	=	0 %	$U_{QMS-Eingang}$	=	-30 V
P	=	16 W	$U_{QMS-Vor-/Nachfilter}$	=	-310 V
T	≈	variabel	$U_{QMS-Vorspannung}$	=	-182 V
			$U_{QMS-Ausgang}$	=	-650 V

ster wie Au_{15}^+ und Au_{21}^+ steigt erst ab Temperaturen von etwa -70 °C an. Um -50 °C kann ein Maximum der Intensität für das Atom beobachtet werden. Bei tieferen Temperaturen finden sich die Maxima für Au_3^+ bei etwa -80 °C und Au_9^+ sowie Au_{15}^+ bei etwa -110 °C. Bei noch tieferen Temperaturen von etwa -140 °C kann die höchste Intensität für Au_{21}^+ beobachtet werden.

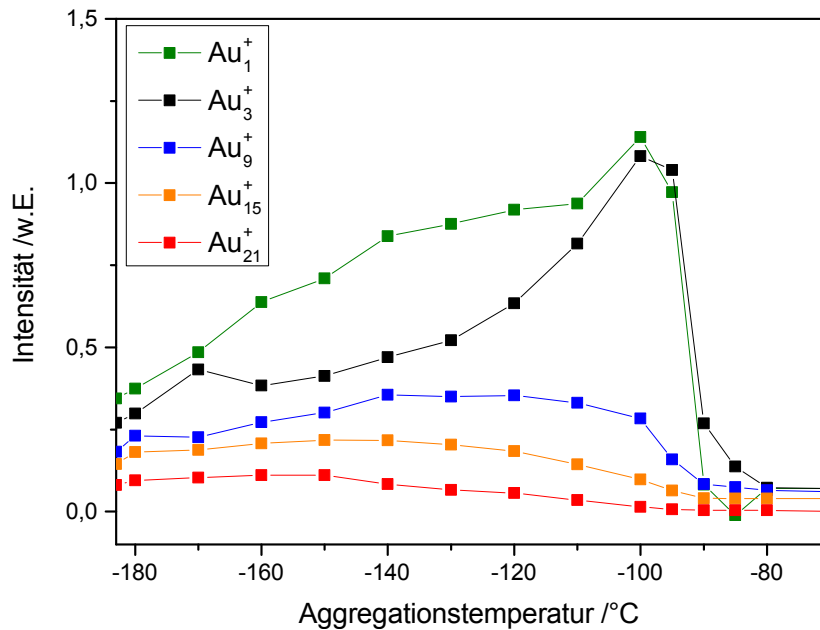


Abbildung 3.7: Einfluss der Aggregationstemperatur auf die Intensität ausgewählter Au_N^+ -Cluster aufgenommen während des Abkühlprozesses der Clusterquelle für eine im Vergleich zu Abbildung 3.6 geänderte Einstellung der Quelle (Betriebsparameter in Tabelle 3.7). Für jeden Cluster kann dabei eine optimale Aggregationstemperatur gefunden werden. Deutlich wird dabei jedoch auch, dass eine bestimmte Höchsttemperatur des Aggregationsrohrs unterschritten werden muss, damit effektiv Cluster gebildet werden können. Die Intensitäten der Messreihen sind mit denen in Abbildung 3.6 trotz der Auftragung in willkürlichen Einheiten miteinander vergleichbar.

Ein weiteres Beispiel, wie die Clusterintensität von der Temperatur des Aggregationsrohrs abhängig ist, zeigt Abbildung 3.7. Die Aufnahmeparameter sind in Tabelle 3.7 zusammengefasst. Im Vergleich zum ersten Beispiel wurde hier zusätzlich Helium in die Quelle eingeleitet. Die übrigen Einstellungen entsprechen weitestgehend denen des ersten Beispiels. Das hier zu beobachtende Verhalten unterscheidet sich deutlich von dem in Abbildung 3.6. Cluster sind erst ab einer Temperatur um -80°C zu beobachten. Mit sinkender Temperatur wird ein ausgeprägtes Maximum für die Cluster Au_1^+ und Au_3^+ durchlaufen. Die drei anderen Cluster Au_9^+ , Au_{15}^+ und Au_{21}^+ zeigen nur ein sehr breites Maximum. Es zeigt sich jedoch, dass die Maxima mit steigender Clustergröße zu tieferen Temperaturen hin verschoben werden.

Vor dem Hintergrund der beiden gezeigten Beispiele kann als genereller Trend beobachtet werden, dass die Intensität der Cluster mit sinkender Temperatur des Aggregationsrohrs zunächst zunimmt und schließlich ein Maximum durchläuft. Bei noch tieferen Temperaturen sinkt die Intensität der Cluster jedoch wieder ab. Dies legt den

Tabelle 3.7: Parametersatz 2 zur Bestimmung des Einflusses der Aggregationstemperatur.

L_{agg}	=	6,0 cm	$U_{Skimmer}$	=	0 V
\dot{V}_{Ar}	=	15,7 %	U_{Linse1}	=	53,4 V
\dot{V}_{He}	=	4,0 %	$U_{QMS-Eingang}$	=	-30 V
P	=	16 W	$U_{QMS-Vor-/Nachfilter}$	=	-310 V
T	\approx	variabel	$U_{QMS-Vorspannung}$	=	-182 V
			$U_{QMS-Ausgang}$	=	-650 V

Schluss nahe, dass für die effektive Bildung einer Clustergröße eine optimale Temperatur des Aggregationsrohrs gefunden werden kann. Zu beachten ist dabei, dass die Temperatur des Aggregationsrohrs am vorderen Ende an der Blende gemessen wird. Die angegebene Temperatur gibt also nur bedingt die Temperatur des Gases im Inneren wieder. Diese wird vielmehr auch vom eingestellten Gasfluss beeinflusst, da dieser die Verweilzeit im Aggregationsrohr bestimmt.

Der in Abbildung 3.6 und 3.7 gezeigte Einfluss der Temperatur kann also nur einen generellen Trend widerspiegeln. Zu berücksichtigen ist weiterhin, dass der gezeigte Einfluss während dem Abkühlvorgang des Aggregationsrohrs aufgenommen wurde. Daher ist davon auszugehen, dass ein Temperaturgradient über die Länge des Aggregationsrohrs vorhanden gewesen ist, welcher die Ergebnisse beeinflussen kann. Die Aggregationslänge betrug bei den gezeigten Experimenten 6 cm beziehungsweise 7 cm. Der Sputterkopf befand sich also im vorderen Bereich des Aggregationsrohrs. Hier befinden sich auch der Zu- und Ablauf der Kühlung mittels flüssigem Stickstoff. Nicht bestimmbar ist jedoch der Einfluss des Gasflusses beziehungsweise des Druckes im Aggregationsrohr auf die resultierende Temperatur des Gases. Die verwendete Einstellung der Quelle entspricht den üblichen Werten, die sonst im Betrieb mit Kühlung gewählt wurden. Daher ist es nicht auszuschließen, dass gänzlich andere Einstellungen gefunden werden können, die es erlauben in gewissen Grenzen auch bei Raumtemperatur Cluster zu erzeugen.

Die Tatsache, dass für jeden Cluster eine optimale Aggregationstemperatur vorhanden ist, legt den Schluss nah, dass die Temperatur des Aggregationsrohrs, oder besser noch die Temperatur des Gases selbst, in Zukunft kontrolliert werden sollte. Dies könnte beispielsweise mit Hilfe eines gesteuerten Druckluftventils erfolgen, das die Zufuhr des flüssigen Stickstoffs regelt. Eine konstante Temperatur kann dann in Kombination mit Heizelementen und einer Proportional-/Integral-/Differenzial-Regelung erreicht werden.

3.1.5 Zusammenfassende Betrachtung

Die Ergebnisse dieses Abschnitts zeigen deutlich, dass die einzelnen Betriebsparameter der Clusterquelle nicht unabhängig voneinander diskutiert werden können. Es wird weiterhin ersichtlich, dass einfache Faustregeln nur bedingt gültig sind. So lässt sich beispielsweise feststellen, dass für die Synthese größerer Cluster steigende Argon-Ströme, steigende Helium-Ströme und größere Aggregationslängen notwendig sind. Je nach gewählten Argon- und Helium-Strömen kann für die Sputterleistung als einfache Regel formuliert werden, dass für die Synthese größerer Cluster eher kleinere Sputterleistungen hilfreich sind. Dies gilt jedoch nur eingeschränkt und ist nicht allgemein gültig. Letztlich dienen diese Faustregeln für den Nutzer der Clusterquelle als hilfreiche Richtlinien für den Betrieb. Wie die Abbildungen zeigen, müssen die Synthesebedingungen für jeden zu deponierenden Cluster einzeln optimiert werden. Mit den erarbeiteten Faustregeln stellt die Optimierung jedoch einen Routineprozess dar.

Zu beachten ist auch, dass die beschriebenen Abhängigkeiten und Einflüsse lediglich für die hier entwickelte Clusterquelle als gültig betrachtet werden dürfen. Die generellen Trends finden sich auch bei anderen in der Literatur beschriebenen Clusterquellen. Im Detail unterscheiden sich jedoch Aggregationslängen und Gasflüsse deutlich. Dies zeigt, welchen großen Einfluss die Geometrie der Clusterquelle, der Aufbau des Sputterkopfes und des Aggregationsrohrs haben. Auch die Blendenöffnung des Aggregationsrohrs in Kombination mit den verwendeten Pumpen beziehungsweise deren Saugleistung und den daraus resultierenden benötigten Gasflüssen wirken sich auf die Betriebsparameter der Clusterquelle aus. Darüber hinaus lassen sich auch weitere Größen identifizieren, die die resultierende Clusterverteilung beeinflussen. Beispielsweise zeigen Ganeva et al. für große Cluster, wie sich die Clustergröße in Abhängigkeit von der Abnutzung des Targets entwickelt. [93] Raj et al. untersuchen mittels Theorie und Experiment den Einfluss der Targetabnutzung auf die resultierende Leistungsfähigkeit ihrer Clusterquelle. [94] Neben dem hier gezeigten Gleichstrom-Sputtern gibt es die Möglichkeit den Sputterprozess mit einem elektrischen Wechselfeld anzutreiben, wodurch auch nicht-leitfähige Targets verwendet werden können. [51] Das reine Gleichspannungs-Sputtern kann darüber hinaus gepulst betrieben werden, wobei die Clusterverteilung und deren Intensität nun auch von der Pulsdauer und der Frequenz der Pulse abhängig werden. [50]

3.2 Bedeutung der Ionenoptik

Die Ionenoptik der Apparatur ist entscheidend für die Höhe des transmittierten Clusterstroms, sodass die Einstellungen vor jeder Deposition optimiert werden müssen. Mit bis zu 20 unabhängig voneinander einstellbaren Bauteilen stellt dies im Experiment ein komplexes Problem dar, da sich die verschiedenen Parameter untereinander beeinflussen und weiterhin von der betrachteten Clustergröße abhängen. Exemplarisch soll das Transmissionsverhalten verschiedener Ionenoptikkomponenten an vier Clustern untersucht werden. Die Cluster Au_3^+ , Au_9^+ , Au_{15}^+ und Au_{21}^+ decken gut den für die mit der Apparatur geplanten Experimente vorgesehenen Massenbereich ab. Der Clusterstrom wird im Massenfiltermodus detektiert und in Abhängigkeit des angelegten Potentials am zu untersuchenden Bauteil aufgezeichnet. Alle Messungen wurden dreimal durchgeführt und gemittelt. Alle Bauteile bis zum Quadrupolmassenfilter (QMS) wurden charakterisiert, indem der Strom mit Hilfe der Strommessplatte direkt hinter dem Quadrupol Ausgang gemessen wurde. Die Betriebsparameter der Quelle und die elektrischen Potentiale U_i der einzelnen Ionenoptikbauteile i für die Charakterisierungen bis hin zum QMS sind in den Tabellen 3.8 gelistet. Tabelle 3.9 enthält die Parameter und Potentiale für die Charakterisierung der Bauteile, die sich nach dem QMS im Strahlengang befinden. Ausgehend von diesen Einstellungen wurde das entsprechende Bauteil variiert, während die restlichen Einstellungen konstant blieben.

Trotz der Auftragung in willkürlichen Einheiten sind die einzelnen Messreihen eines untersuchten Bauteils untereinander vergleichbar.

Tabelle 3.8: Parametersatz a zur Charakterisierung der Ionenoptikbauteile bis einschließlich des QMS.

L_{agg}	=	7,0 cm	$U_{Skimmer}$	=	0 V
\dot{V}_{Ar}	=	15,5-15,8 %	U_{Linse1}	=	53,4 V
\dot{V}_{He}	=	0 %	$U_{QMS-Eingang}$	=	-30 V
P	=	15-16 W	$U_{QMS-Vor-/Nachfilter}$	=	-310 V
T	≈	-184 °C	$U_{QMS-Vorspannung}$	=	-182 V
			$U_{QMS-Ausgang}$	=	-650 V

Tabelle 3.9: Parametersatz b zur Charakterisierung der Ionenoptikbauteile nach dem QMS.

L_{agg}	=	5,7 cm	$U_{Skimmer}$	=	-2 V
\dot{V}_{Ar}	=	12,8 %	U_{Linse1}	=	42 V
\dot{V}_{He}	=	0 %	$U_{QMS-Eingang}$	=	-6 V
P	=	14 W	$U_{QMS-Vor-/Nachfilter}$	=	-150 V
T	<	-180 °C	$U_{QMS-Vorspannung}$	=	-142 bis -182 V
			$U_{QMS-Ausgang}$	=	-650 V
			U_{Linse2}	=	-667 V
			U_{Linse3}	=	-24 bis -30 V
			$U_{QID-Eingangsplatte}$	=	-319 V
			$U_{QID-Ein-/Ausgangslinse}$	=	-230 V
			$U_{QID-Elektroden}$	=	-319 V
			$U_{QID-Gehäuse}$	=	-319 V
			$U_{QID-Ausgangsplatte}$	=	-319 V

3.2.1 Erste elektrostatische Linse

Vor dem Quadrupolmassenfilter befindet sich die erste elektrostatische Linse im Strahlengang. Die beiden äußeren Zylinder dieser Linse liegen auf Erdpotential. Der innere Zylinder wird hingegen auf ein von 0 V abweichendes elektrisches Potential gelegt. [55] In Abbildung 3.8 ist die Abhängigkeit des transmittierten Ionenstroms für die vier oben genannten Au_N^+ -Cluster gezeigt. Dabei wird deutlich, dass es einen sehr breiten Bereich guter Transmission von etwa -70 bis +80 V gibt, welcher weitestgehend unabhängig vom untersuchten Cluster zu sein scheint. Im negativen Bereich des Potentials kann weiterhin ein Maximum für alle Cluster bei etwa -60 V beobachtet werden. Dieses scheint ebenfalls nahezu unabhängig von der Clustergröße aufzutreten, ist jedoch mit zunehmender Clustergröße ausgeprägter zu beobachten. Bei 0 V kann ein Sprung im Kurvenverlauf für Au_3^+ und Au_9^+ beobachtet werden, welcher sich auf das Umstecken der Stromkabel zurückführen lässt. Dies ist notwendig, wenn positive und negative Potentiale studiert werden sollen. Die Ursache für die unregelmäßige Form der Maxima um -60 V bleibt dahingehen unklar. Standardmäßig wird die erste elektrostatische Linse im Experiment mit einem positiven Potential von 30-50 V betrieben. Dieser Bereich erscheint als sinnvoll, da für alle untersuchten Clustergrößen gute Transmissionen/Intensitäten beobachtet werden können. Hier ist der genaue Wert des Potentials weiterhin nicht entscheidend, sodass diese Linse keine sehr detaillierte Optimierung erfordert.

Zu beachten ist, dass diese Einstellung nicht ohne weiteres auf die Linsen zu übertragen ist, die sich hinter dem QMS im Strahlengang befinden. Die hier betrach-

tete Linse befindet sich vor dem Quadrupolmassenfilter direkt nach dem Skimmer. Da davon auszugehen ist, dass die Trajektorien der einzelnen Cluster hinter dem Quadrupol entscheidend durch den Betrieb des Filters beeinflusst werden und vom Masse-zu-Ladung-Verhältnis m/z der Cluster abhängen, kann auch das Verhalten der Cluster in den weiteren ionenoptischen Bauteilen nicht vorhergesagt werden, sondern muss separat untersucht werden.

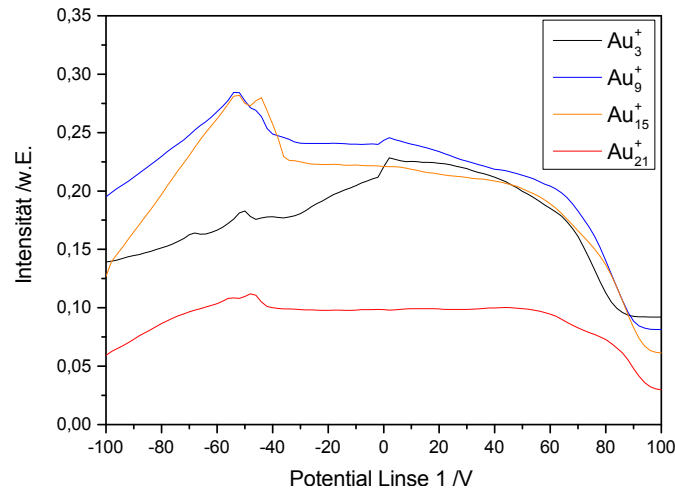


Abbildung 3.8: Abhängigkeit des transmittierten Ionenstroms für die Au_N^+ -Cluster bestehend aus $N = 3, 9, 15, 21$ Atomen vom Potential der ersten elektrostatischen Linse. Sprünge im Kurvenverlauf um 0 V lassen sich durch das Ändern der Verkabelung erklären, wenn der positive und negative Potentialbereich untersucht wird. Die Ursache für den unregelmäßigen Kurvenverlauf bei etwa -60 V bleibt unklar.

3.2.2 Quadrupolmassenfilter

Eingangslinse des Quadrupols

Die Eingangslinse des Quadrupols besteht aus einer vom Rest des QMS-Gehäuses isoliert aufgehängten Metallplatte mit Bohrung in der Mitte. Deren Durchmesser beträgt etwa 5 mm. In Abbildung 3.9 sind die erhaltenen Ergebnisse gezeigt. Zunächst fällt auf, dass positive Potentiale von mehr als 5 V die Transmission der Cluster fast vollständig verhindern. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die Eingangslinse hier wie eine elektrostatische Barriere, die von den Clustern nicht passiert werden kann, wirkt. Es ist jedoch auch möglich, dass positive Potentiale die Cluster so ungünstig fokussieren, dass sie auf keiner stabilen Bahn den Quadrupol passieren können. Im negativen Potentialbereich, der auch standardmäßig verwendet wird, zeigt sich deutlich, dass für jeden Cluster ein optimales Potential der Eingangslinse des Quadrupols zu finden ist. Dabei gilt, dass für höhere Clustermassen beziehungsweise m/z wie beispielsweise Au_{21}^+ vom Betrag her kleinere Potentiale benötigt werden, als für kleinere Cluster wie beispielsweise Au_3^+ .

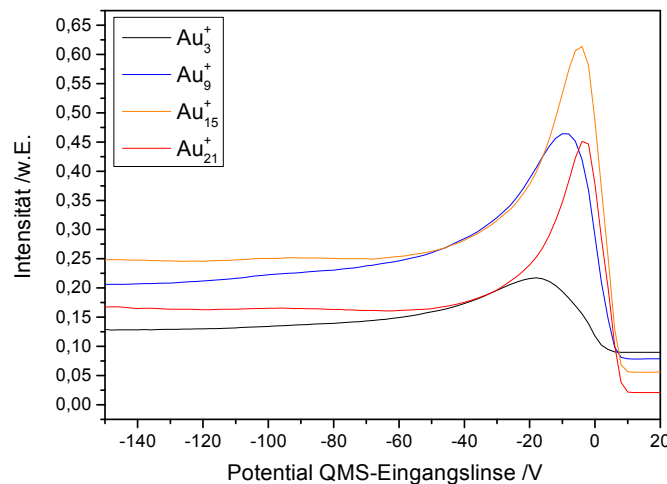


Abbildung 3.9: Abhängigkeit des transmittierten Ionenstroms für die Au_N^+ -Cluster bestehend aus $N = 3, 9, 15, 21$ Atomen vom Potential der Quadrupoleingangslinse. Es ist deutlich zu erkennen, dass positive Potentiale die Transmission der Ionen fast vollständig unterdrücken. Im negativen Bereich sind Transmissionsmaxima der einzelnen Cluster zu erkennen. Je höher die Masse des Clusters ist, desto kleiner muss dabei der Betrag des Potentials der Eingangslinse sein.

Direkt hinter der zuvor untersuchten Eingangslinse des Quadrupols sind die Vorfilter installiert. Diese sind elektrisch mit den Nachfiltern am Ende des Quadrupols verbunden. Die eingebauten Widerstände sorgen dafür, dass das angelegte Potential halbiert wird. Die angegebenen Werte beziehen sich dabei auf das am entsprechenden Netzteil eingestellte Potential.

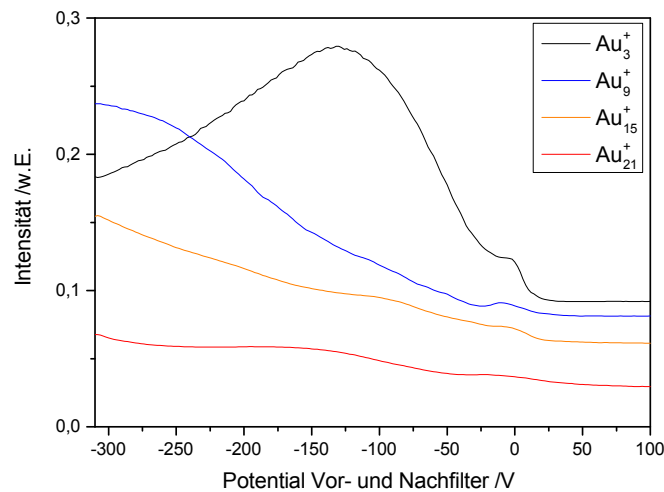


Abbildung 3.10: Abhängigkeit des transmittierten Ionenstroms für Au_N^+ -Cluster bestehend aus $N = 3, 9, 15, 21$ Atomen vom Potential der Vor- und Nachfilter des QMS. Außer im Falle von Au_3^+ wird das Maximum der Transmission im untersuchten Bereich nicht erreicht. Mit steigender Clustergröße wird ein betragsmäßig größeres negatives Potential benötigt, um den Ionenstrom zu steigern.

Alle Cluster zeigen um 0 V ein kleines lokales Maximum. Um -125 V ist das absolute Maximum der Transmission von Au_3^+ zu beobachten. Mit steigender Clustergröße nimmt der Betrag des negativen Potentials für maximale Transmission weiter zu. Im Falle von Au_9^+ liegt dessen Wert bei etwa -290 V, wohingegen das Maximum bei Au_{15}^+ und Au_{21}^+ auch für -300 V noch nicht erreicht ist. Um hier die Transmission weiter zu steigern, müsste daher ein Netzteil mit höherer Ausgangsspannung verwendet werden. Je größer der untersuchte Cluster ist, desto größer muss das angelegte negative Potential betragsmäßig sein, um eine optimale Transmission zu erzielen.

Neben den gezeigten Bauteilen des QMS spielt auch die Vorspannung (engl. *float bias*) der Hauptstäbe des QMS eine entscheidende Rolle für die Transmission der Cluster. Hier wird die zentrale Achse auf ein negatives Potential gelegt, wobei der exakte Wert für jede Deposition aufs Neue optimiert werden sollte. Die Ausgangslinse des Quadrupols muss ebenfalls auf die optimale Transmission hin optimiert werden. Hierfür können Potentiale bis zu -650 V angelegt werden.

3.2.3 Dritte elektrostatische Linse

Vor dem im nachfolgenden Abschnitt beschriebenen Quadrupolionendeflektor (QID) befinden sich zwei elektrostatische Linsen. In Abbildung 3.11 ist die Abhängigkeit des transmittierten Clusterstroms an der Depositionsposition der Proben vom Potential der dritten elektrostatischen Linse gezeigt, welche sich vor dem Eingang des QID befindet.

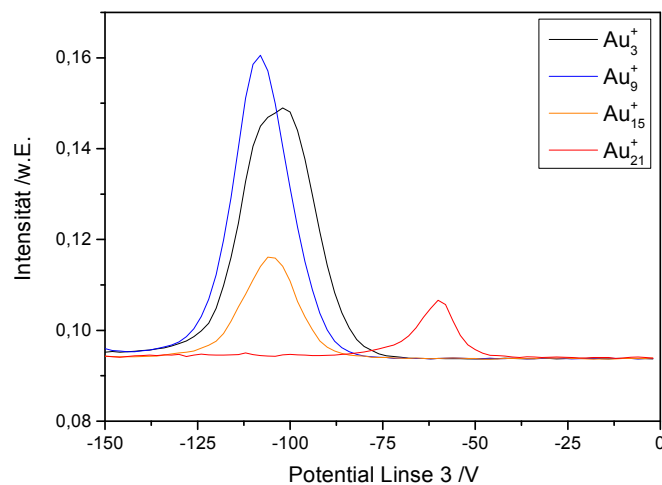


Abbildung 3.11: Abhängigkeit des transmittierten Ionenstroms für Au_N^+ -Cluster bestehend aus $N = 3, 9, 15, 21$ Atomen vom Potential der dritten elektrostatischen Linse. Für die Lage der Maxima ist keine klare Abhängigkeit von der Masse der Cluster zu beobachten. Die schmale Peakform erfordert im Zuge eines Depositionsexperiments eine gute Optimierung des Potentials der dritten elektrostatischen Linse.

Es wird deutlich, dass für jeden Cluster ein optimales Potential gefunden werden muss, bei dem der maximal mögliche Ionenstrom transmittiert wird. Allerdings ist es nicht möglich, einen klaren Trend bezüglich der Lage des Maximums in Abhängigkeit der Clustergröße zu ermitteln. So befinden sich die optimalen Potentiale für

die Cluster Au_3^+ , Au_9^+ und Au_{15}^+ bei etwa -112 V. Das Maximum für Au_{21}^+ hingegen bei -60 V. Die Ursache dafür lässt sich jedoch nicht ermitteln. Es ist denkbar, dass das Verhalten im Zusammenspiel mit dem QID erklärt werden kann, da hier unterschiedliche Clustergrößen unterschiedlich fokussiert und umgelenkt werden. Da die Cluster für die hier gezeigte Messung hinter dem QID an der Depositionsposition detektiert wurden, ist ein solcher Einfluss wahrscheinlich. Entscheidend ist an dieser Stelle jedoch, dass die Einstellung der dritten elektrostatischen Linse für einen zu untersuchenden Cluster sorgfältig optimiert werden muss, um eine gute Transmission zu erhalten.

3.2.4 Elektroden des Quadrupolionendeflektors

Die Elektroden des Quadrupolionendeflektors (QID) werden im float-Modus untersucht, wie sie in allen Experimenten verwendet werden. Die Haupt- und die ECKelektroden werden dabei miteinander verbunden und von einem Netzteil versorgt. Das Gehäuse des QID und die Eingangsplatte liegen ebenfalls auf dem gleichen negativen Potential. Dies gilt auch für die Eingangs- und die Ausgangslinse, während die Ausgangsplatte mit einem separaten Netzteil angesteuert wird.

Haupt- und ECKelektroden

Die Haupt- und ECKelektroden sind die entscheidenden Bauteile für die Umlenkung des Ionenstrahls. Zu hohe beziehungsweise zu tiefe Potentiale führen zu einer zu starken beziehungsweise zu schwachen Umlenkung der Cluster.

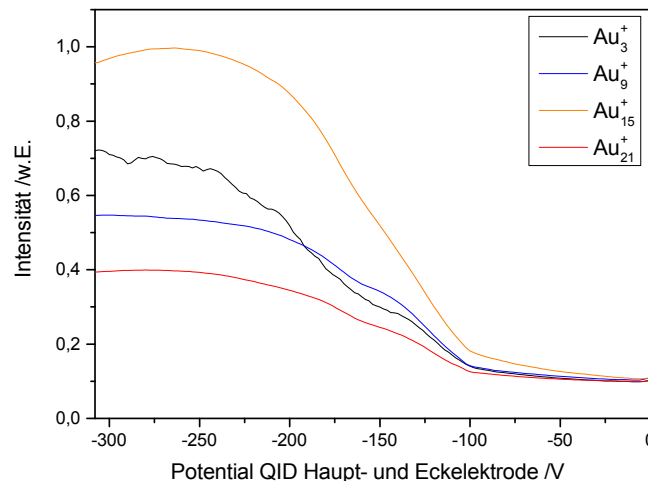


Abbildung 3.12: Abhängigkeit des transmittierten Ionenstroms für Au_N^+ -Cluster bestehend aus $N = 3, 9, 15, 21$ Atomen vom Potential der Haupt- und ECKelektroden des QID. Zum effektiven Umlenken der Cluster werden Potentiale von mindestens -100 V benötigt. Da alle Cluster bei etwa -300 V eine gute Transmission zeigen, erweist sich dieser Bereich für die Durchführung von Depositionsexperimenten als sinnvoll.

In Abbildung 3.12 ist der transmittierte Ionenstrom für die vier Cluster in Abhängigkeit vom Potential der Haupt- und ECKelektroden gezeigt. Es wird deutlich, dass für ein Umlenken der positiv geladenen Cluster negative Potentiale von mindestens -100 V notwendig sind. Hohe Intensitäten an umgelenkten Clustern werden jedoch erst ab etwa -200 V erreicht. Für alle Cluster kann kein eindeutiges Maximum im untersuchten Bereich gefunden werden. In der Praxis erweist es sich jedoch als sinn-

voll einen Wert von ca. -300 V zu wählen, da hier alle Cluster eine gute Transmission zeigen. Möglicherweise könnten noch negativere Potentiale zu einer weiteren Steigerung der Transmission führen.

Ein- und Ausgangslinse

Die Ein- und Ausgangslinse des QID sind im Experiment standardmäßig miteinander elektrisch verbunden. Dies trägt zur Symetrisierung des Potentialverlaufs im Inneren des QID bei. Für positiv geladene Cluster wird ein negatives elektrisches Potential an beiden Linsenplatten angelegt. Zusammen mit den Ausgangsplatten und dem Gehäuse des QID wirkt die Linsenplatte damit ähnlich einer normalen elektrostatischen Linse. Dies gilt besonders für den Eingang des QID, da die Eingangsplatte auf demselben Potential wie das Gehäuse liegt. Die Ausgangsplatte kann dahingegen separat angesteuert werden (s. unten), um den auf die Probe treffenden Clusterstrom zu optimieren.

Abbildung 3.13 vergleicht die Transmission der obigen Au_N^+ -Cluster in Abhängigkeit des Potentials der Ein- und Ausgangslinse. Es wird deutlich, dass kein klarer Trend hinsichtlich der Clustergröße beobachtet werden kann. Ab etwa -150 V zeigen alle Cluster eine ausreichend hohe Transmission, sodass ein breiter Massenbereich transmittiert werden kann. Warum keine eindeutige Abhängigkeit von der Clustergröße gefunden werden kann, ist schwierig zu beurteilen. Eine Ursache könnte sein, dass zwei separate Linsen zusammen variiert wurden und somit entgegengesetzt wirkende Einflüsse zur Geltung kommen.

In einer weiteren Messung wurden daher die Ein- beziehungsweise die Ausgangslinse jeweils separat untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.14 und 3.15 gezeigt.

Die Eingangslinse zeigt klare Intensitätsmaxima, welche mit der Clustergröße verschoben werden. Für den kleinsten Cluster Au_3^+ ist ein negatives Potential von ca. -190 V für eine effektive Transmission notwendig. Das Potential steigt nun mit der Clustergröße monoton an. Die Peakform verbreitert sich dabei, sodass die Maxima für Au_{15}^+ und Au_{21}^+ bei jeweils etwa -160 V zu beobachten sind.

Im Falle der Ausgangslinse zeigt sich ein sehr breiter Potentialbereich, der für eine gute Transmission der Cluster geeignet ist. Dieser erstreckt sich von etwa +50 V bis zum Ende des zugänglichen Bereichs bei -316 V. Das Potential dieser Linse kann also nahezu beliebig gewählt werden. Da jedoch eine Tendenz zu höheren Clusterströmen bei hohen negativen Potentialen zu beobachten ist, kann diese Linse einfach auf ein festes Potential um -300 V gelegt werden. Denkbar ist allerdings,

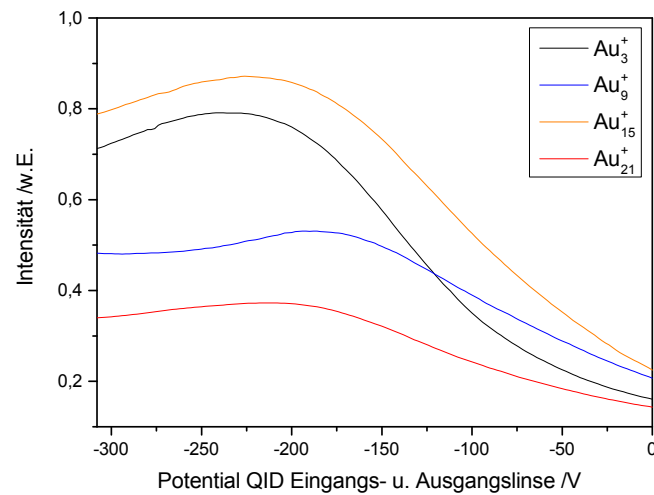


Abbildung 3.13: Abhängigkeit des transmittierten Ionenstroms für Au_N^+ -Cluster bestehend aus $N = 3, 9, 15, 21$ Atomen vom Potential der Eingangs- und Ausgangslinse des QID. Anders als bei vielen anderen untersuchten ionenoptischen Bauteilen kann kein klarer Trend der Abhängigkeit von der Clustergröße beobachtet werden.

dass bei noch negativeren Potentialen auch Maxima für die einzelnen Cluster zu beobachten sind.

Die Kombination beider Effekte erklärt gut das in Abbildung 3.13 gezeigte Verhalten und macht deutlich, dass die Eingangslinse für die effektive Transmission der Cluster für jeden Cluster optimiert werden sollte. Trotzdem kann für die Deposition eines Clustergrößenbereichs ein Potential gefunden werden, bei dem fast alle Cluster eine gute Transmission zeigen.

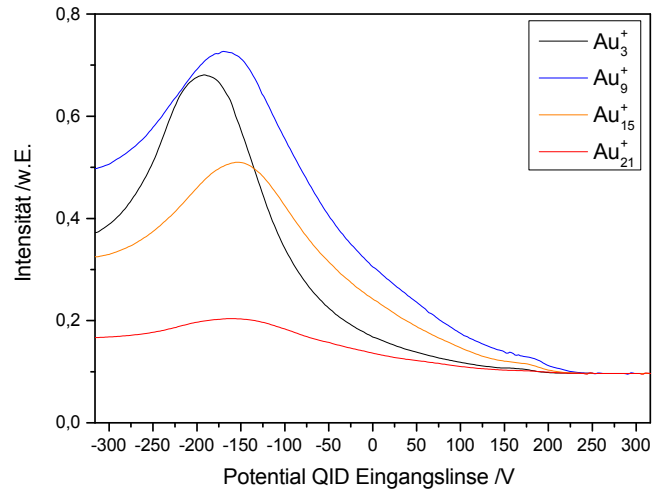


Abbildung 3.14: Abhängigkeit des transmittierten Ionenstroms für Au_N^+ -Cluster bestehend aus $N = 3, 9, 15, 21$ Atomen vom Potential der Eingangslinse des QID. Die Maxima der untersuchten Clusterströme verschieben sich von -190 V für Au_3^+ hin zu -160 V für Au_{15}^+ und Au_{21}^+ , wobei sich ebenfalls die Peakbreite mit zunehmender Clustergröße vergrößert.

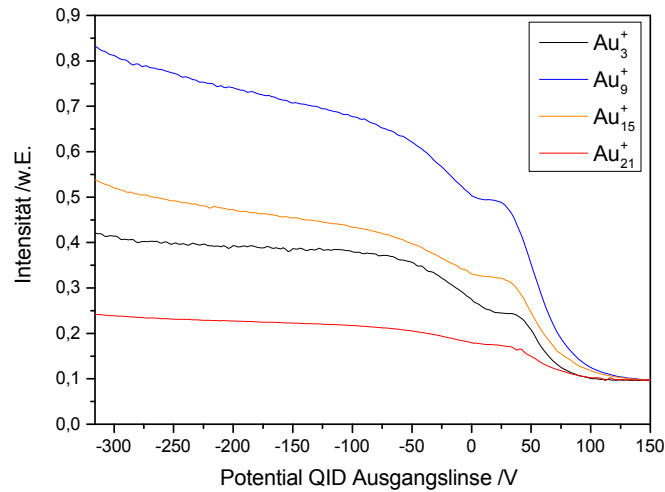


Abbildung 3.15: Abhängigkeit des transmittierten Ionenstroms für Au_N^+ -Cluster bestehend aus $N = 3, 9, 15, 21$ Atomen vom Potential der Ausgangslinse des QID. Eine gute Transmission der Cluster wird über einen großen Potentialbereich von -316 bis etwa $+50$ V erreicht. Im negativen Potentialbereich werden höhere Ströme erzielt, sodass das Potential der Ausgangslinse um etwa -300 V gewählt werden sollte.

Eingangsplatte und Gehäuse

Das Anlegen eines negativen Potentials an das Gehäuse des QID ist entscheidend für den Betrieb des float-Modus. Damit die Eingangslinse eine gute fokussierende Wirkung zeigen kann, erscheint es sinnvoll die Eingangsplatte ebenfalls auf dieses Potential zu legen. Die in Abbildung 3.16 gezeigten Abhängigkeiten des transmittierten Ionenstroms vom am Gehäuse und der Eingangsplatte angelegten Potential machen deutlich, dass ab etwa -100 V gute Transmissionen erreicht werden, diese jedoch mit sinkendem Potential weiter ansteigen. Es wird weiterhin deutlich, dass es im untersuchten Potentialbereich keine ausgeprägten Maxima für die verschiedenen Clustergrößen gibt. Ab einem Potential von etwa -150 V ist das Verhältnis der Transmissionen der einzelnen Cluster mit Ausnahme von Au_{15}^+ näherungsweise unabhängig vom angelegten Potential.

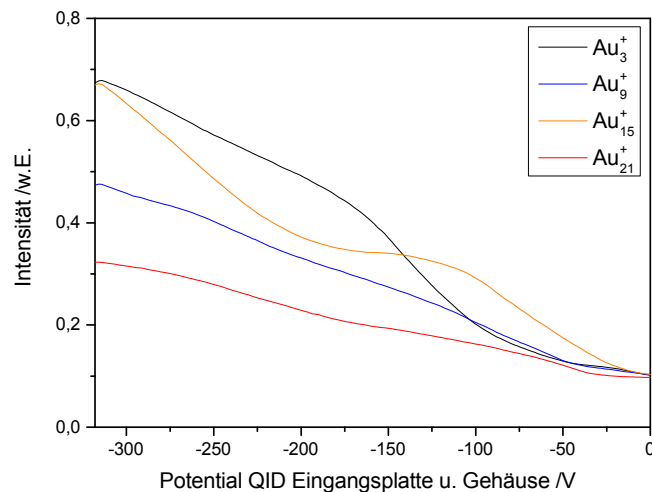


Abbildung 3.16: Transmittierter Ionenstrom für verschiedene Au_N^+ -Cluster bestehend aus $N = 3, 9, 15, 21$ Atomen in Abhängigkeit vom Potential der Eingangsplatte und des QID-Gehäuses. Ab etwa -100 V sind für alle Cluster gute Transmissionen zu erkennen. Mit weiter fallendem Potential steigt der gemessene Ionenstrom weiter an. Ab etwa -150 V ändert sich das Verhältnis der Transmissionen zwischen den Clustern nicht mehr deutlich mit der Änderung des Potentials. Dies gilt für Au_{15}^+ jedoch nur eingeschränkt.

Ausgangsplatte

Anders als die Eingangsplatte, kann die Ausgangsplatte des QID separat und unabhängig vom Gehäuse angesteuert werden. Dies erlaubt die Optimierung auf einen

möglichst hohen Ionenstrom für verschiedene Depositionspositionen (Abstände zwischen Proben und QID). Die Ergebnisse für die Transmissionen vier verschiedener Au_N^+ -Cluster in Abhängigkeit des Potentials der Ausgangsplatte sind in Abbildung 3.17 gezeigt. Hier wird deutlich, dass ab etwa -100 V die Intensitäten der einzelnen Cluster annähernd konstant ansteigen. Der kleine Knick bei etwa -318 V stellt mit großer Wahrscheinlichkeit ein Messartefakt dar. Da die Intensität aller Cluster mit sinkendem Potential zunimmt, kann im Zuge der Optimierung des Ionenstroms auch für einen großen Massenbereich eine gute Einstellung gefunden werden. Denkbar wäre es auch, dass ein noch negativeres Potential zu weiter steigenden Strömen führen würde. Dies ist jedoch, wie sich später zeigen wird, nicht zielführend, da hohe negative Potentiale zu einer stärkeren Fokussierung des Ionenstrahls führen. Die zu deponierende Probe kann dann nicht mehr homogen mit Clustern bedeckt werden.

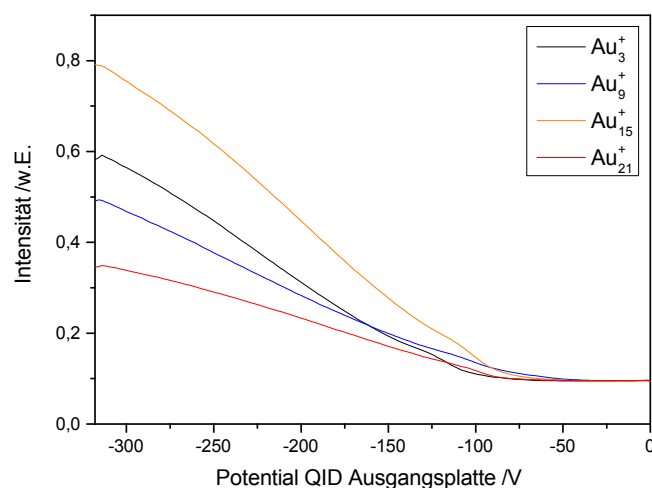


Abbildung 3.17: Abhängigkeit des transmittierten Ionenstroms für Au_N^+ -Cluster bestehend aus $N = 3, 9, 15, 21$ Atomen vom Potential der Ausgangslinse. Ab etwa -100 V steigen die Intensitäten für alle Cluster mit sinkendem Potential weiter an. Dies erlaubt eine einfache Optimierung des Ionenstroms für einen großen Bereich an Clustergrößen.

3.2.5 Zusammenfassende Betrachtung

Anhand der gezeigten Beispiele wird deutlich, dass die gesamte Apparatur immer nur auf die maximale Transmission einer oder weniger Clustergrößen hin optimiert werden kann. Dies hat direkte Folgen für die erhaltenen Massenspektren. Diese geben daher nicht die Verteilung wieder, die die Clusterquelle verlässt, sondern sind vielmehr überlagert von den Transmissionswahrscheinlichkeiten der einzelnen Ionenoptik-Bauteile. Dies muss auch bei der Diskussion des Einflusses der

Quellenparameter berücksichtigt werden. Die beobachteten Trends bleiben davon zwar unbeeinflusst, die Intensitäten der Cluster an sich jedoch nicht. In der Praxis muss daher häufig ein Kompromiss eingegangen werden, wenn mehrere Cluster oder Clusterverteilungen deponiert werden sollen.

Die gezeigten Ergebnisse stellen Trends und damit ein wertvolles Hilfsmittel für die Optimierung dar. Sie sind somit für den Nutzer der Apparatur ein nützliches Werkzeug für die Optimierung der Depositionsbedingungen. Auf eine solche kann nicht verzichtet werden, wenn die optimale Clusterintensität erreicht werden soll.

3.3 Homogenität der Proben

Die Ergebnisse des vorherigen Abschnitts machen deutlich, dass die Transmission der einzelnen Clustergrößen von der Quelle bis zur Probe stark von den elektrischen Potentialen der einzelnen ionenoptischen Bauteilen beeinflusst wird. Dabei wurde jedoch keine Information bezüglich der Form des Molekularstrahls beim Auftreffen auf die Probe beziehungsweise die Messposition erhalten. Diese ist jedoch für die Homogenität einer herzustellenden Probe ausschlaggebend. Neben einer entsprechend hohen Bedeckung ist eine ausreichende Homogenität der Proben eine wichtige Anforderung, um anschließend verlässliche Daten mit Hilfe von Charakterisierungsmethoden wie XPS, STM und TPD erhalten zu können. Daher ist es für alle weiteren Experimente entscheidend, die Form des auf die Probe auftreffenden Clusterstrahls zu kennen und somit angeben zu können, wie die Bedeckung der Oberfläche mit Clustern im Detail aussieht.

3.3.1 STM-Charakterisierung

Eine Möglichkeit, die Homogenität der Proben zu untersuchen, stellt die Rastertunnelmikroskopie dar. Die Proben werden dazu nach der Deposition aus dem Vakuumsystem ausgeschleust und *ex-situ* charakterisiert. Das *nanosurf easyScan 2 STM* wird unter Atmosphärendruck an Luft betrieben. Für die Auswertung bezüglich der Homogenität der Proben werden $200 \times 200 \text{ nm}^2$ große Probenausschnitte untersucht, wobei die in Abbildung 3.18 gezeigten Messpositionen gewählt werden. Die Positionierung der Proben erfolgt manuell durch Fixieren der Proben auf dem magnetischen Probenträger. Dies führt dazu, dass es nicht möglich ist, exakt die gleiche Position anzufahren. Die Parameter der Clusterdeposition sind in Tabelle 3.10 zusammengefasst.

In Abbildung 3.19 sind beispielhaft STM-Bilder zweier Proben gezeigt, die mit Au_3 -Clustern bedeckt sind. Die erste Probe wurde direkt hinter dem Ausgang des QID deponiert, während die zweite mit geringem Abstand zum QID-Ausgang hergestellt wurde. Die aus dem Clusterstrom abgeleitete Bedeckung beträgt in beiden Fällen $1 \cdot 10^{13} \text{ Cluster/cm}^2$. Damit sollten auf einem $200 \times 200 \text{ nm}^2$ großen Bildausschnitt etwa 4000 Cluster sichtbar sein. Die gezeigten Bilder zeigen jedoch nur einige zehn bis hundert Cluster. Hier ist festzuhalten, dass dies kein Einzelfall darstellt, sondern im Rahmen dieser Arbeit in der Regel der Fall war. Dies ist auch unabhängig davon, ob Cluster mit oder ohne zusätzliche Einschlagsenergie deponiert werden. Die Ursache für diese Abweichung ist unklar, könnte jedoch durch eine Agglomeration der Cluster bedingt sein. Weiterhin ist es denkbar, dass nur ein kleiner Teil der Cluster mittels

Tabelle 3.10: Parametersatz zur Deposition der Au_3^+ -Cluster auf HOPG zur Bestimmung der Homogenität mittels XPS und STM.

L_{agg}	=	4,09 cm	$U_{Skimmer}$	=	4 V
\dot{V}_{Ar}	=	19,8 %	U_{Linse1}	=	49,2 V
\dot{V}_{He}	=	1,2 %	$U_{QMS-Eingang}$	=	-5 V
P	=	15 W	$U_{QMS-Vor-/Nachfilter}$	=	-319 V
T	≈	gekühlt	$U_{QMS-Vorspannung}$	=	-176,8 V
			$U_{QMS-Ausgang}$	=	-616,2 V
			U_{Linse2}	=	-211 V
			U_{Linse3}	=	-62 V
			$U_{QID-Eingangsplatte}$	=	-319 V
			$U_{QID-Ein-/Ausgangslinse}$	=	-269 V
			$U_{QID-Elektroden}$	=	-319 V
			$U_{QID-Gehäuse}$	=	-319 V
			$U_{QID-Ausgangsplatte}$	=	0 V / -319 V

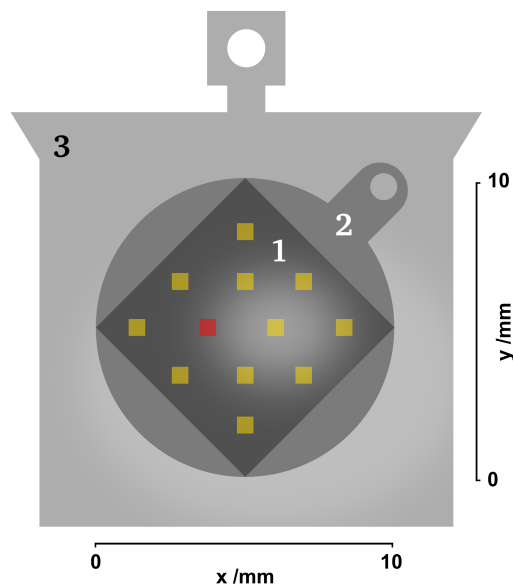


Abbildung 3.18: Schematische Darstellung der HOPG-Probe (1) auf dem runden Probenträger für STM-Messungen (2), welcher wiederum auf einem Standardprobenträger (3) montiert ist. Auf dem HOPG-Substrat sind die Messpunkte/-bereiche für die STM- und XPS-Charakterisierung (gelb) eingezeichnet. Die beiden STM-Bilder in Abbildung 3.19 wurden jeweils an der rot markierten Stelle aufgenommen.

STM beobachtet werden kann, da ein Großteil der Cluster durch Wechselwirkungen mit der STM-Spitze über die Probe geschoben wird. Sofern die Cluster agglomerieren ist es auch denkbar, dass nur die größeren Aggregate beobachtet werden können. Die in Abbildung 3.20 gezeigten Höhenprofile der in Abbildung 3.19 markierten

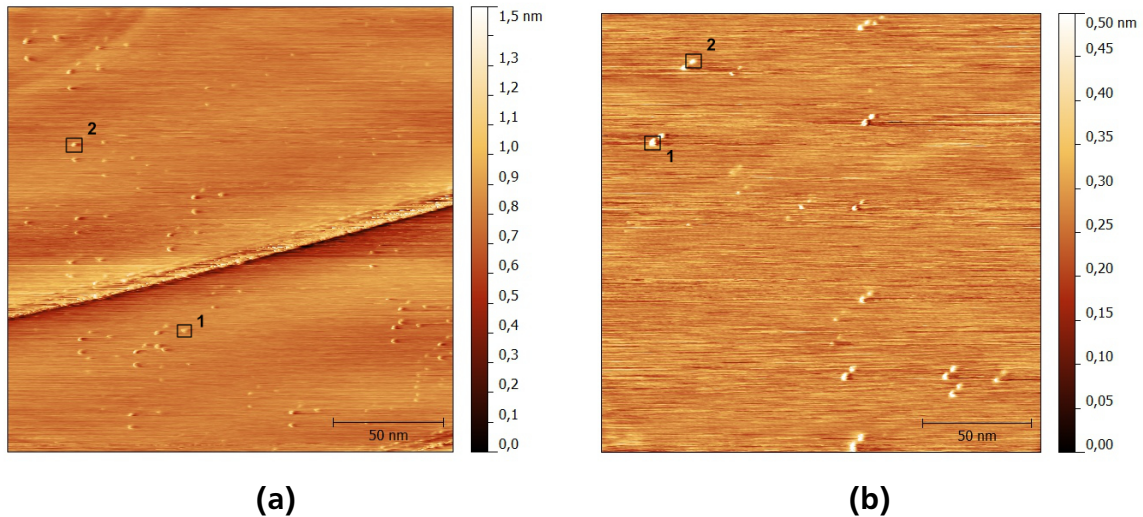


Abbildung 3.19: STM-Aufnahmen zweier Proben von Au_3 -Clustern auf HOPG an ähnlicher Messposition (rote Hervorhebung in Abbildung 3.18) der STM-Messspitze auf der Probe. Probe a wurde mit Kontakt des Probenwagens mit der Ausgangsplatte des QID deponiert, während Probe b in einer zurückgezogen Depositionsposition hergestellt wurde. Cluster beziehungsweise Aggregate von Clustern sind deutlich als weiße Punkte (Erhebungen) auf der glatten HOPG-Oberfläche zu erkennen. Im Vergleich zeigt Probe b größere Aggregate mit deutlich geringerer Anzahl als dies bei Probe a der Fall ist. Hier ist quer durch das Bild verlaufend eine Stufe zwischen zwei Terrassen der HOPG-Oberfläche zu erkennen. Die topografische Höhe eines Messpunktes ist in den Bildern entsprechend der nebenstehenden Legende farblich markiert. Mit jeweils 1 und 2 sind zwei Cluster markiert, deren zugehörigen Höhenprofile in Abbildung 3.20 gezeigt sind.

Cluster verdeutlichen dabei, dass die Cluster mit einem Durchmesser von 2-3 nm deutlich größer erscheinen als diese für einen dreiatomigen Cluster zu erwarten wäre. Ursache dafür könnte einerseits die Bildung von Aggregaten aber andererseits auch eine Faltung des realen Höhenprofils mit der Geometrie der Messspitze sein. Hierbei zeigen die in Abbildung 3.20 b gezeigten Profile eine Tendenz zu größeren Clusterdurchmessern als in a, was auch anhand der STM-Bilder an sich erkennbar ist. Dies könnte zusammen mit den in Abbildung 3.19 b sichtbaren Doppelabbildungen der Cluster auf eine Verunreinigung der Messspitze hindeuten.

Wird davon ausgegangen, dass die Auswirkungen der aufgeführten Probleme auf die Anzahl der beobachtbaren Cluster konstant sind, können die STM-Bilder trotzdem genutzt werden, um die Homogenität der Proben zu beschreiben. Dies gilt auch, falls bei der Abbildung sehr kleiner Cluster ein Abbild der Messspitze erhalten wird.

Die Auswertung der Bilder erfolgt jeweils durch manuelles Auszählen der Cluster. Je nach Bildqualität und Clusteranzahl kann die Anzahl der Cluster bis auf 1-10

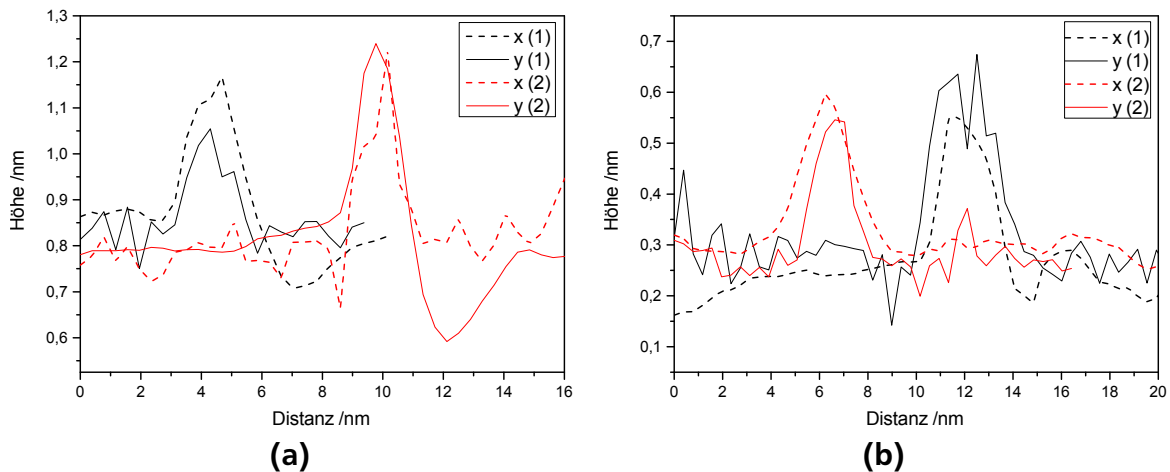


Abbildung 3.20: Höhenprofile jeweils zweier Cluster die in den beiden STM-Aufnahmen 3.19 markiert sind. Anhand der Profile in x- und y-Richtung entlang der Achsen des Bildes kann gut die laterale Ausdehnung und die Höhe des Cluster beurteilt werden. Dabei wird deutlich, dass die Cluster mit einer lateralen Ausdehnung um 2-3 nm deutlich größer erscheinen, als dies für einen Cluster bestehend aus drei Atomen zu erwarten ist. Ursache dafür könnte neben einer Agglomeration der Cluster auch eine Verbreiterung durch die Geometrie der STM-Spitze sein. Auf einen Abbildungsfehler beispielsweise durch eine Verunreinigung der Spitze lässt sich auch die Doppelabbildung der Cluster in Abbildung 3.19 b zurückführen.

Cluster genau bestimmt werden. Die Anzahl der Cluster ist in Form von Farbkarten in Abhängigkeit von der Messposition für die beiden Proben in Abbildung 3.21 a und b gezeigt. Zwischen beiden Proben sind leichte Unterschiede zu erkennen. Am Folgetag wurden beide Proben nochmals vermessen, um zu überprüfen, wie reproduzierbar die Daten sind. Die entsprechend in Abbildung 3.21 c und d gezeigten Bilder zeigen im Vergleich zu denen in a und b stark abweichende Ergebnisse. Dies wirft die Frage auf, wie gut sich überhaupt mittels STM ermittelte Strahlprofile reproduzieren lassen beziehungsweise wie verlässlich die erhaltenen Daten sind. Dabei muss auch die oben erwähnte eingeschränkte Reproduzierbarkeit der Messpositionen beachtet werden. Zusammen mit der großen Abweichung zwischen ermittelter Clusteranzahl und theoretisch erwarteter Clusteranzahl führt dies dazu, dass die Methode nur bedingt dazu geeignet ist, verlässliche Informationen bezüglich der Homogenität der Proben zu liefern. Im folgenden Abschnitt wird die Untersuchung der gleichen Proben mittels XPS beschrieben, sodass verglichen werden kann, ob beide Methoden ein vergleichbares Profil der Probenbedeckung liefern.

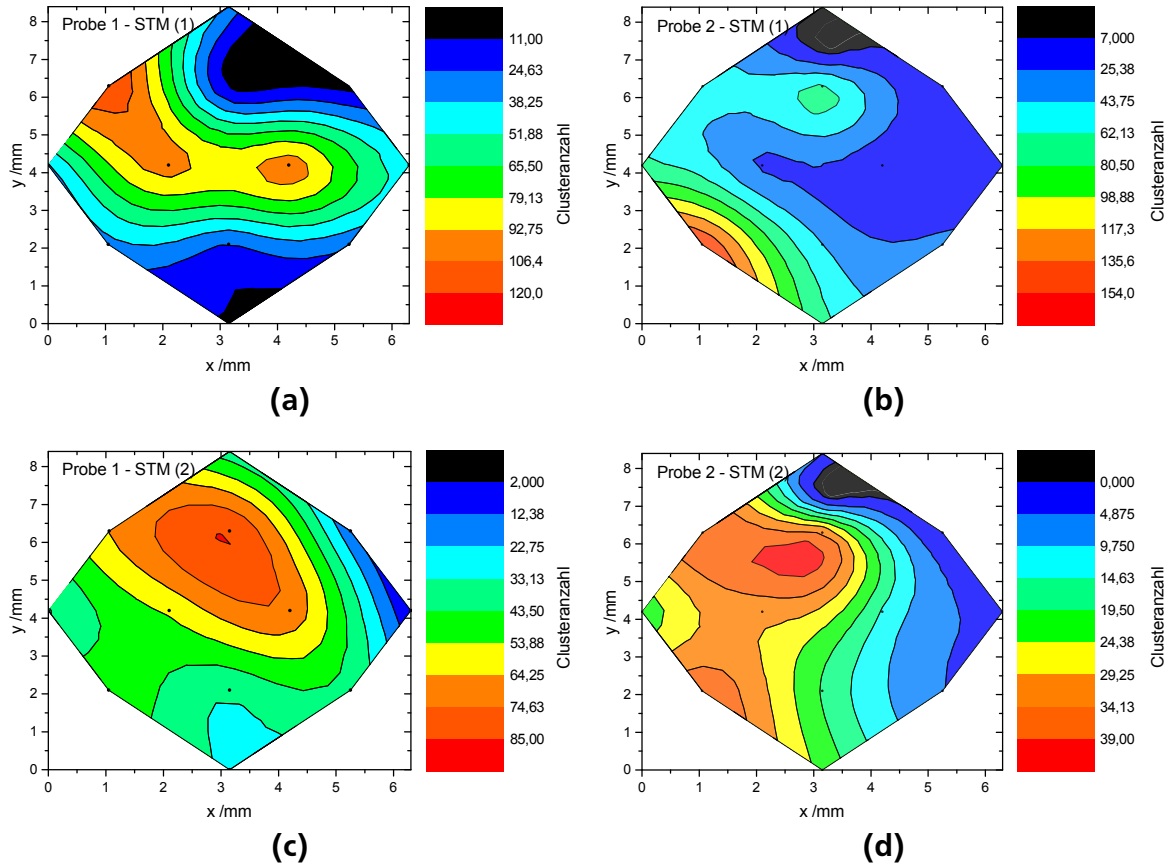


Abbildung 3.21: Farbkarten der ausgezählten Cluster/Aggregate-Bedeckung der Au_3 -Proben basierend auf STM-Aufnahmen. Farblich abgestuft ist die Anzahl der Cluster im $200 \times 200 \text{ nm}^2$ -Messfenster gezeigt. Probe 1 (a und c) wurde bei Kontakt zur Ausgangsplatte des QID deponiert, Probe 2 mit zurückgezogenem Probenwagen (b und d). Beide Proben zeigen unterschiedliche Bedeckungen. Der Vergleich der Bilder a und c beziehungsweise b und d, welche an verschiedenen Tagen aufgenommen wurden, zeigt ebenfalls deutlich Unterschiede. Lediglich die von Probe 2 erhaltenen Bilder zeigen ähnliche Verteilungen der Cluster. Die Zahl der Cluster hat jedoch stark abgenommen. Insgesamt deuten die Ergebnisse darauf hin, dass die STM-Messungen nur eingeschränkt reproduzierbar sind.

3.3.2 XPS-Charakterisierung

Für die Charakterisierung der Proben mittels XPS werden die Proben ebenfalls aus dem Vakuumsystem ausgeschleust und im Institut für Materialwissenschaft im DAISY-FUN Labor in Zusammenarbeit mit Dr. Joachim Klett untersucht. Der auf die Proben auftreffende Röntgenstrahl weist dabei einen Durchmesser von etwa 2 mm auf und kann zur örtlichen Bestimmung der Bedeckung über die Probe gerastert werden. Dazu wird die Probe selbst mit Hilfe eines x-/y-/z-Manipulators bewegt.

Die Verteilung der Cluster auf der Probe wird mit Hilfe der Signalintensitäten (Signalhöhe) der Photoelektronenlinien der Cluster ($I_{Au4f_{7/2}}$) und des HOPG-Substrats (I_{C1s}) ermittelt. Diese werden jeweils nacheinander für jede Messposition auf der Probe bei den entsprechenden Energien der Photoelektronen bestimmt. Durch Division beider Werte wird eine relative Bedeckung der Probe erhalten. Dies beschleunigt den Messvorgang deutlich im Vergleich zu einer Berechnung der Bedeckung wie sie im Abschnitt 2.10.1 gezeigt ist und erscheint sinnvoll unter der Annahme, dass die Linienform in guter Näherung unabhängig von der Bedeckung ist. In diesem Fall kann die Signalhöhe als proportional zur Signalfläche angesehen werden. Alle weiteren Faktoren, die ansonsten in die Berechnung der Bedeckung über die Signalflächen eingehen, können ebenfalls vernachlässigt werden.

In Abbildung 3.22 sind Ergebnisse gezeigt, die mit der XPS-Rastermethode mit denselben Proben wie im vorherigen Abschnitt erhalten wurden. Farbkodiert ist hier die Bedeckung mit Au-Clustern in Form des Intensitätsverhältnisses $I_{Au4f_{7/2}}/I_{C1s}$ dargestellt. Es sind deutliche Inhomogenitäten der Proben zu erkennen. Beide Proben zeigen jedoch eine Ähnlichkeit hinsichtlich der Clusterverteilung auf der Oberfläche. Damit können nun die mittels STM und XPS bestimmten Bedeckungsverteilungen in den Abbildungen 3.21 und 3.22 verglichen werden. Dabei weist Probe 2 mit beiden Methoden vergleichbare Ergebnisse auf. Vor dem Hintergrund, dass die STM-Messungen jedoch nicht reproduzierbar sind, bleibt die Frage, wie gut sich beide Methoden überhaupt miteinander vergleichen lassen, offen.

Mit Hilfe der orts aufgelösten Röntgenphotoelektronenspektroskopie wurden zahlreiche Proben untersucht, während verschiedene Betriebsparameter variiert wurden. Letztlich zeigt sich hier, dass die Proben meist sehr inhomogen sind und die berechneten Bedeckungen häufig keine gute Übereinstimmung mit den aus dem Clusterstrom berechneten Bedeckungen zeigen. Je nach rechnerischer Bedeckung und gewählten Einstellungen wurden Proben erhalten, die an einer Stelle dicke Filme aus deponierten Cluster zeigten, die im XPS als metallisch identifiziert wurden, wohingegen an anderen Stellen der Probe gar keine Cluster mittels XPS nachgewiesen werden konnten.

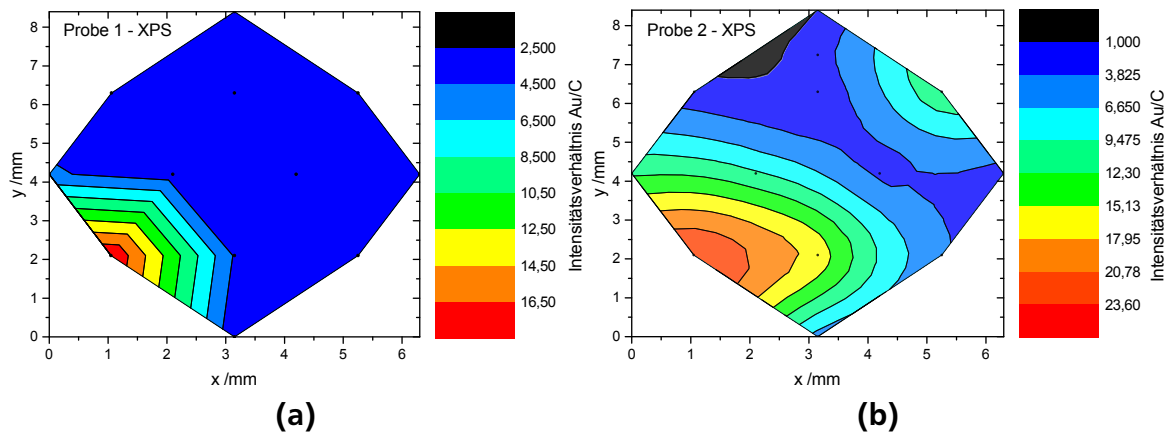


Abbildung 3.22: Mittels XPS erhaltene Clusterverteilungen der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Proben. Beide Proben zeigen unterschiedliche Bedeckungsverteilungen. Das Maximum der Bedeckung scheint im Falle von Probe 2 mehr in Richtung Zentrum der Probe verschoben zu sein. Dies deutet darauf hin, dass das Depositionsprofil von der Depositionsposition abhängig ist.

Des Weiteren muss an Hand der XPS-Charakterisierung die Reproduzierbarkeit der Deposition in Frage gestellt werden. Proben, die mit den gleichen Einstellungen an unterschiedlichen Tagen deponiert wurden, zeigen abweichenden Verteilungen der Cluster auf der Oberfläche.

Vor diesem Hintergrund wird deutlich, dass es notwendig ist, den Einfluss der verschiedenen ionenoptischen Bauteile auf die Homogenität der hergestellten Proben näher zu betrachten. Um hier die einzelnen Einflüsse auf das Strahlprofil zu untersuchen, ist die XPS jedoch zu zeitaufwändig, da innerhalb von zwei Tagen nur etwa vier Proben untersucht werden können. Hinzu kommt, dass es am Rand der Proben zu einer Verfälschung des Messergebnisses kommen kann, wenn der Röntgenstrahl auf den Probenträger trifft. Daher sind die ermittelten Bedeckungen am Rand teilweise zu hoch, da weniger Signal vom Substrat erhalten wird. Anders als die STM-Charakterisierung kann mittels XPS jedoch eindeutig festgestellt werden, dass die Inhomogenität der Proben sehr groß ist und diese minimiert werden muss. Die Probleme hinsichtlich der stichprobenartigen Messungen und der sich daraus ergebenden schlechten Statistik sind bei der Untersuchung mittels XPS nicht zu erwarten.

3.3.3 *in-situ* Ionenstrommessung des Strahlprofils

Alle zuvor beschriebenen Methoden nutzen deponierte Proben zur Charakterisierung des Strahlprofils. Dadurch sind diese sehr zeitaufwändig und führen gleichzeitig zu einer deutlichen Abnutzung des verwendeten Targets, da Proben mit ausreichend

hoher Bedeckung hergestellt werden müssen. Um schneller den Einfluss der einzelnen Betriebsparameter auf die Homogenität des Strahlprofils zu ermitteln, wurde eine Messsonde hinter dem Ausgang des QID platziert, mit der der Clusterstrahl abgerastert werden kann. Damit kann innerhalb von etwa 10 min ein Strahlprofil erhalten werden.

Messsonde und Messung des Strahlprofils

Die verwendete Messsonde ist in Abbildung 3.23 gezeigt und entspricht in ihrem Aufbau dem Prinzip eines Faraday-Bechers. Verwendet wird hier ein Kupferzylinder mit einem Durchmesser von 5 mm. Die Mantelfläche des Zylinders ist isoliert, sodass nur die Stirnfläche frei liegt. Der hier auftreffende Strom an Clustern wird mit Hilfe eines *Keithley 617* Picoamperemeters detektiert. Diese Sonde kann nun mit Hilfe eines x-/y-/z-Manipulators frei im Strahlengang hinter dem Ausgang des QID platziert werden. Das Strahlprofil wird erhalten, indem ein Bereich von 15 mm Breite in x- und y-Richtung um die Mitte des Ausgangsflansches des QID in 2,5 mm Schritten abgerastert wird. An jedem Messpunkt wird der auftreffende Clusterstrom detektiert. Zu beachten ist, dass eine ausreichende Stabilität des Clusterstroms über den Verlauf der Experimente gegeben ist. Leichte Schwankungen sind jedoch für die Aussagekraft der erhaltenen Strahlprofile nur von geringer Bedeutung und können damit vernachlässigt werden. Die Betriebsparameter der Clusterquelle und der Ionenoptik sind in Tabelle 3.11 zusammengefasst, wobei der jeweils untersuchte Parameter abweichend von dem angegebenen Wert variiert wird.

Tabelle 3.11: Parametersatz zur Aufnahme der Strahlprofile.

L_{agg}	=	3,75 cm	$U_{Skimmer}$	=	4,9 V
\dot{V}_{Ar}	=	14,4 %	U_{Linse1}	=	69,5 V
\dot{V}_{He}	=	2,9 %	$U_{QMS-Eingang}$	=	-30 V
P	=	18 W	$U_{QMS-Vor-/Nachfilter}$	=	-200 V
T	=	gekühlt	$U_{QMS-Vorspannung}$	=	-190 V
			$U_{QMS-Ausgang}$	=	-541 V
			U_{Linse2}	=	-845 V
			U_{Linse3}	=	-34 V
			$U_{QID-Eingangsplatte}$	=	-319 V
			$U_{QID-Eingangslinse}$	=	-150 V
			$U_{QID-Elektroden}$	=	-319 V
			$U_{QID-Gehäuse}$	=	-319 V
			$U_{QID-Ausgangslinse}$	=	-300 V
			$U_{QID-Ausgangsplatte}$	=	-319 V

Die gemessenen Ströme beziehungsweise Strahlprofile stellen eine Faltung des Strahlprofils mit der Geometrie der Messstelle dar. Um eine Aussage über die Form des Strahlprofils treffen zu können, müssen die Messdaten entfaltet werden. Die Auswirkung dieses Prozesses sind in Abbildung 3.24 gezeigt. Das entfaltete Strahlprofil ist dabei schärfer als das gemessene.

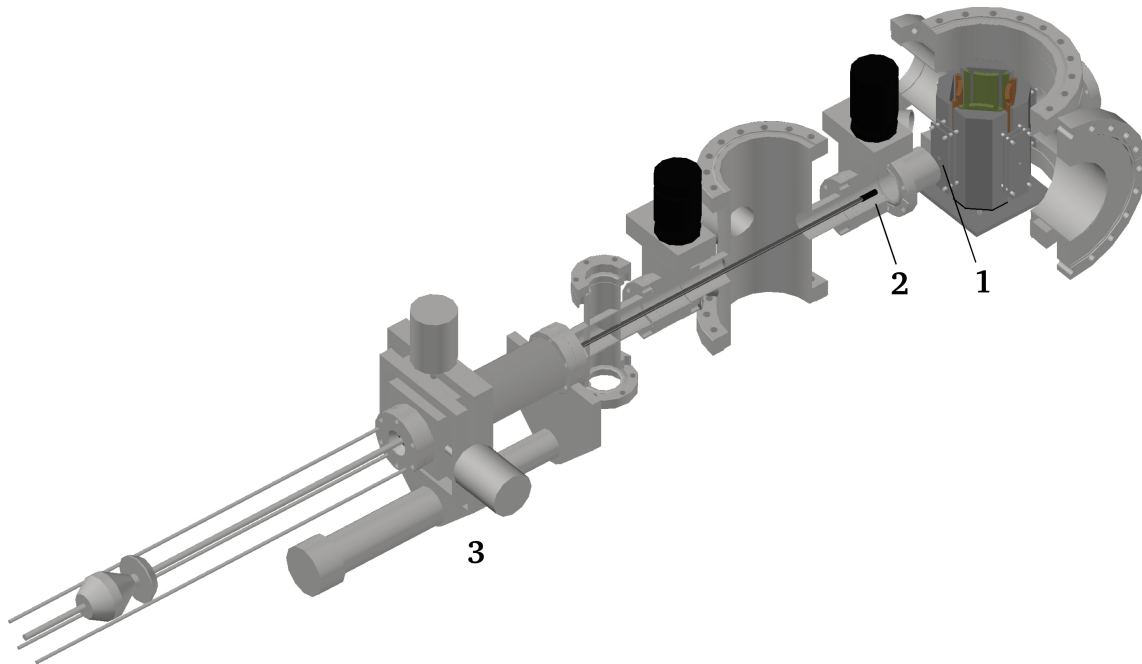


Abbildung 3.23: Messaufbau zur Bestimmung des Strahlprofils hinter dem QID-Ausgang (1). Der Clusterstrom wird mit Hilfe einer Messstelle (2) von 5 mm Durchmesser nach dem Prinzip eines Faraday-Bechers gemessen. Diese kann mittels eines x-/y-/z-Manipulators (3) frei im Strahlengang positioniert werden.

Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Messreihen durchgeführt und der Einfluss verschiedener ionenoptischer Bauteile auf das Strahlprofil untersucht. Die im Folgenden gezeigten Ergebnisse wurden mit Ag_3^+ -Clustern erhalten. Generell lässt sich festhalten, dass alle Bauteile einen mehr oder weniger starken Einfluss auf das Strahlprofil haben. Im Vergleich wirken sich Bauteile in der Nähe der Depositionsposition stärker auf die resultierende Form des Strahlprofils aus. Der Quadrupolionendeflektor kann damit als entscheidendes Bauteil herausgegriffen werden. Exemplarisch sind daher die Einflüsse der einzelnen Bauteile des QID gezeigt. Darüber hinaus wurde im Rahmen dieser Untersuchungen deutlich, dass die Langzeitstabilität einer einzelnen Messung zwar gegeben ist, die Reproduzierbarkeit des Strahlprofils mit

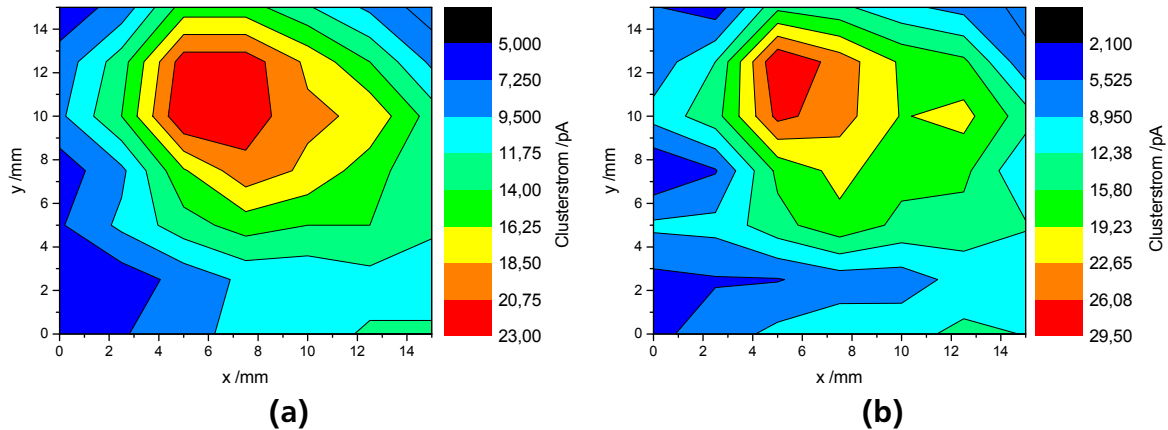


Abbildung 3.24: Vergleich des gemessenen a und des entfalteten Strahlprofils b. Farblich abgestuft ist der gemessene Clusterstrom in pA dargestellt. Das entfaltete Strahlprofil zeigt ein schärferes Maximum. Im gemessenen Strahlprofil ist dieses durch die endliche Ausdehnung der Messsonde verbreitert.

gleichen Einstellungen an verschiedenen Messtagen jedoch nur eingeschränkt gegeben ist. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der Raster-XPS-Messungen von Proben, die mit gleichen Einstellungen an verschiedenen Tagen deponiert wurden.

Die Auswirkungen des Potentials der Umlenkelektroden des QID auf das Strahlprofil ist in Abbildung 3.25 dargestellt. Das Maximum des Clusterstroms wird für ein Elektrodenpotential von -300 V erhalten. Hierbei wird im oberen rechten Teil des Messbereichs ein elliptisches Profil des Clusterstrahls parallel zur x-Achse beobachtet. Mit steigendem Potential sinkt der Clusterstrom, während das Strahlprofil runder wird und sich leicht nach unten verschiebt. Bei etwa -50 V Elektrodenpotential ist weniger als ein Zehntel des ursprünglichen Clusterstroms zu beobachten. Das Strahlprofil ist etwas weiter nach unten verschoben und elliptisch parallel zur y-Achse verzerrt. Ein ähnliches Verhalten wird auch bei der Messung der Ionenströme in Abbildung 3.12 beobachtet. Auch hier sinkt die Intensität mit steigendem Potential. Für eine effektive Umlenkung werden hier Potentiale von kleiner -100 V benötigt. Ab diesem Wert steigt die Transmission, wenn das Potential weiter erniedrigt wird. Dieses Verhalten zeigen auch die Strahlprofilmessungen, wobei sich die absoluten Werte unterscheiden, da beide Messreihen auf Grund unterschiedlicher Betriebsparameter nur sehr eingeschränkt miteinander vergleichbar sind.

Einen noch stärkeren Einfluss auf die Form und Intensität des Strahlprofils hat die Ausgangslinse des QID. Dies ist in Abbildung 3.26 dargestellt. Auch hier wird ein sinkender Clusterstrom beobachtet, wenn das Potential der Linse von -300 V bis auf -50 V ansteigt. Bei -300 V wird zunächst ein Clusterstrom im Maximum von 279 pA gemessen. Das Maximum ist dabei leicht elliptisch verzerrt links oben im Messbe-

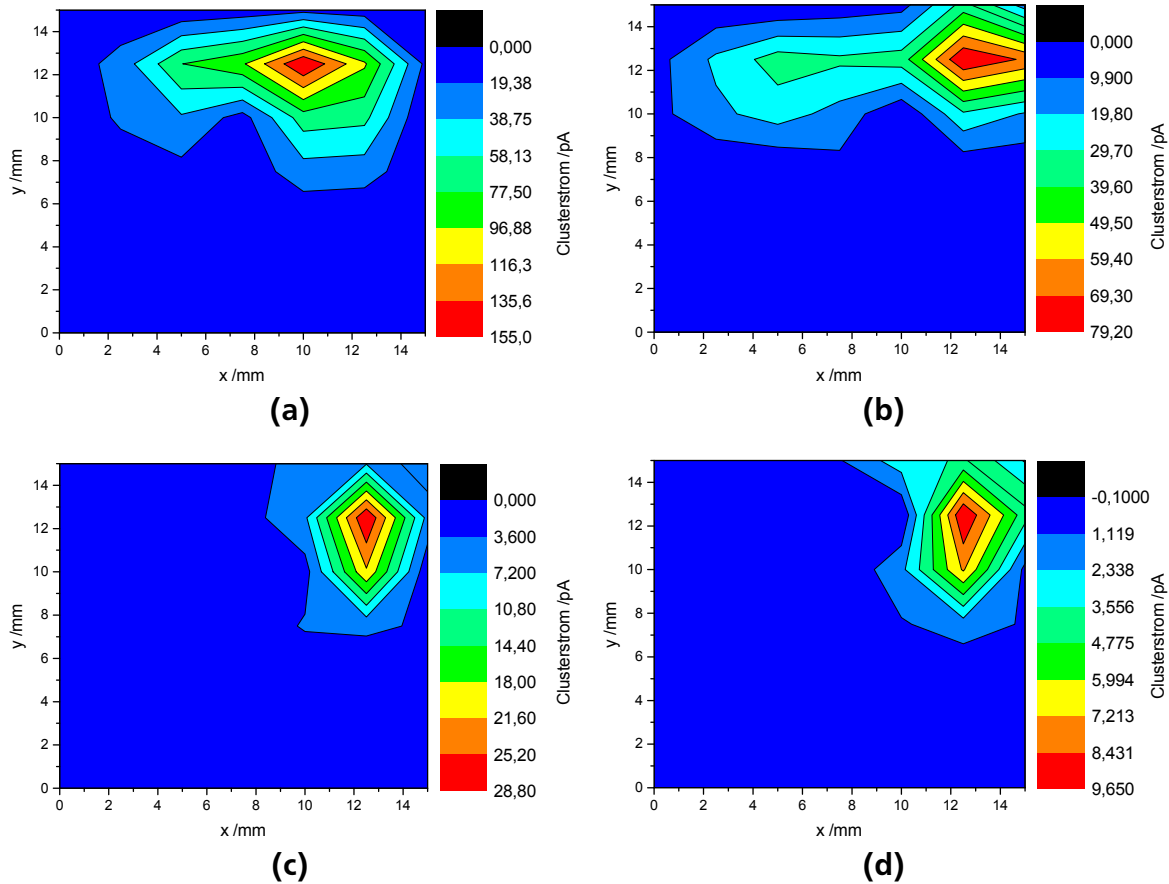


Abbildung 3.25: Auswirkung des Potentials der Elektroden des QID im float-Modus auf das Strahlprofil und die Intensität des Clusterstroms. a) -300 V b) -200 V c) -100 V d) -50 V. Das bei -300 V zunächst elliptische Strahlprofil wird mit steigendem Potential zunehmend runder. Die Gesamtintensität nimmt stark ab. Eine deutliche Verbesserung des Strahlprofils durch Variation des Umlenkpentials des QID ist hier nicht zu beobachten.

reich positioniert. Mit steigendem Potential verschiebt es sich in Richtung der Mitte beziehungsweise zur unteren Kante. Bei Potentialen nahe 0 V ist ein kleines Maximum in der unteren rechten Ecke vorhanden. Die reinen Ionenstrommessungen in Abbildung 3.15 zeigen dahingegen ein etwas anderes Bild. Hier wird über einen weiten Bereich des Potentials ein relativ konstanter Ionenstrom gemessen. Eine Tendenz zu einem steigenden Ionenstrom mit sinkendem Potential ist jedoch auch hier zu erkennen. Allerdings können die beiden unterschiedlichen Einstellungen der Quelle und Ionenoptik nur bedingt miteinander verglichen werden.

Ähnlich stark wie die Variation des Potentials der Ausgangslinse wirkt sich auch eine Veränderung des Potentials der Ausgangsplatte aus. Dies ist in Abbildung 3.27 dargestellt. Im Vergleich mit den Messungen in Abbildung 3.17 zeigt sich, dass beide Untersuchungen eine Steigerung des Ionenstroms mit betragsmäßig größeren ne-

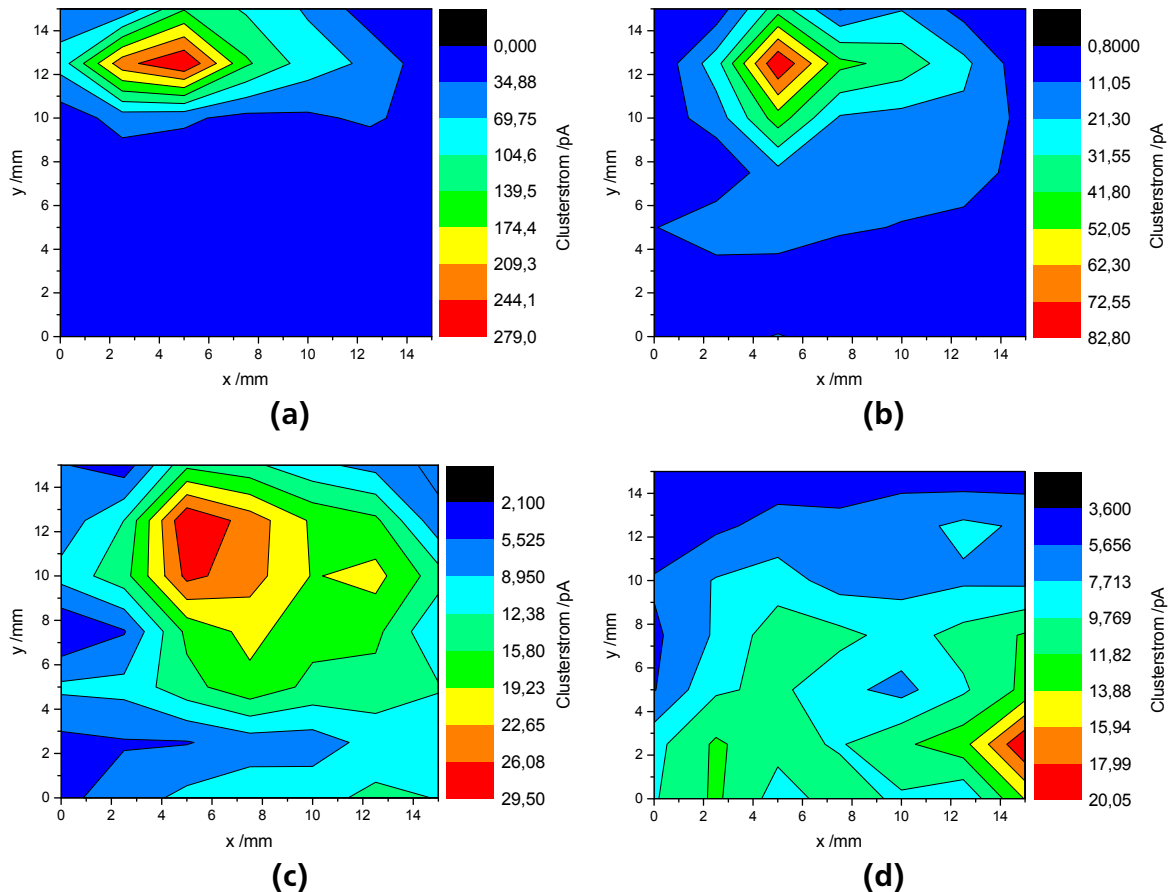


Abbildung 3.26: Auswirkung des Potentials der Ausgangslinse des QID auf das Strahlprofil und die Intensität des Clusterstroms. a) -300 V b) -150 V c) -75 V d) 0 V. Deutlich zu erkennen ist eine Verbreiterung des zunächst bei -300 V leicht elliptisch geformten Strahlprofils. Mit steigendem Potential sinkt die maximal beobachtete Intensität stark ab, das Strahlprofil wird jedoch auch deutlich homogener.

gativen Potentialen liefern. Die Verschiebung des Strahlprofils kann jedoch in den reinen Ionenstrommessungen nicht erfasst werden.

Auch für die Eingangslinse und die Eingangsplatte des QID können deutliche Einflüsse auf das Strahlprofil beobachtet werden. Letztlich gilt es, einen Kompromiss zwischen einem hohem Clusterstrom und einem möglichst homogenen Strahlprofil zu finden. Die gezeigten Ergebnisse machen jedoch deutlich, dass beides zusammen nur schwierig zu realisieren ist.

3.3.4 Konsequenzen

Die gezeigten Ergebnisse der *in-situ* Strahlprofilmessungen zeigen deutlich, dass eine starke Abhängigkeit der Form des erhaltenen Strahlprofils von den Einstellungen des QID und den damit kombinierten elektrostatischen Linsen besteht. Darüber hinaus

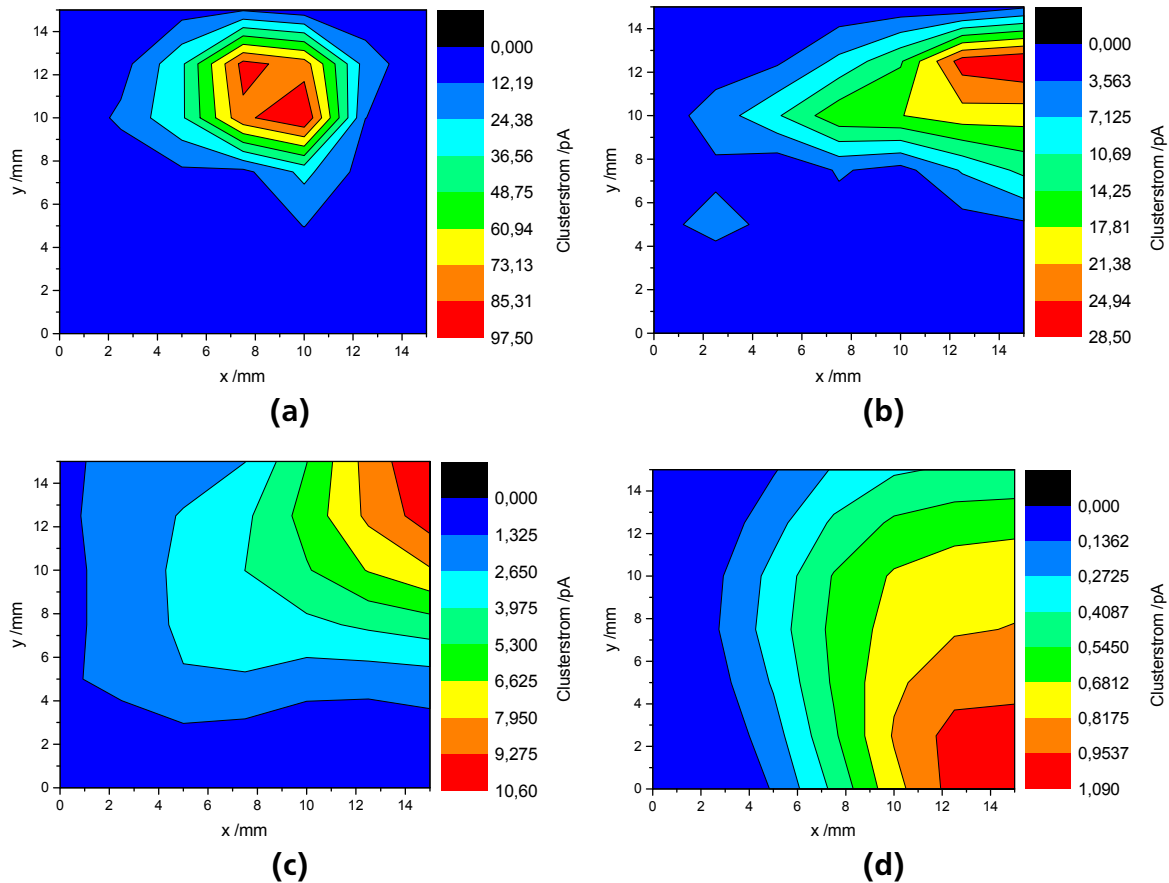


Abbildung 3.27: Auswirkung des Potentials der Ausgangsplatte des QID auf das Strahlprofil und die Intensität des Clusterstroms. a) -300 V b) -150 V c) -50 V d) 0 V. Das zunächst runde Maximum des Strahlprofils bei -300 V verbreitert sich und wird mit steigendem Potential zunächst nach rechts, dann nach unten verschoben. Damit einher geht eine deutliche Abnahme des Clusterstroms. Insgesamt resultiert die Variation des Potentials der Ausgangsplatte in einer sehr starken Verschiebung des Strahlprofils bei gleichzeitig großen Intensitätsverlusten.

wirken sich aber auch die ionenoptischen Bauteile vor dem QID auf das Strahlprofil aus. Die Depositionsposition beziehungsweise der Abstand der Probe zum Ausgang des QID spielt dabei genauso eine Rolle wie die Masse beziehungsweise Größe des zu deponierenden Clusters. Daher ist davon auszugehen, dass Clusterverteilungen mit einem breiten Größenbereich nicht ohne Weiteres homogen deponiert werden können. Vielmehr wird teilweise eine räumliche Separierung der einzelnen Clustergrößen erhalten. Die beobachtete starke Inhomogenität der Strahlprofile im $15 \times 15 \text{ mm}^2$ großen Messbereich wird relativiert, wenn kleinere Proben beispielsweise für STM-Messungen deponiert werden sollen. Für solche Proben können Strahlprofile mit ausreichender Homogenität gefunden werden.

Die Betrachtungen zum Einfluss der Ionenoptik auf den gemessenen Clusterstrom in Abschnitt 3.2 müssen nun auch im Zusammenhang mit den Strahlprofilen be-

trachtet werden. So muss nicht nur die Transmission eines Clusters, sondern auch die Homogenität des Strahlprofils optimiert werden, da durch eine Veränderung der Potentiale an den einzelnen Bauteilen eine Veränderung des Strahlprofils einhergeht. Die Optimierung muss daher hinsichtlich eines homogenen Strahlprofils mit möglichst hoher Intensität erfolgen. Ein in Abschnitt 3.2 beobachtetes Maximum bezüglich des Clusterstroms kann daher auch mit einem Großteil an Clusterintensität neben dem eigentlichen Substrat auf dem Probenhalter oder den metallischen Teilen des Probenwagens korrespondieren, was zu falschen Werten für die berechnete Bedeckung der Proben führen würde. Dieses Problem wird zukünftig durch einen verbesserten Aufbau des Probenwagens gelöst.

Damit wird ebenfalls deutlich, dass es nicht ohne weiteres möglich ist, eine in ihrer Bedeckung homogene Probe herzustellen, ohne vorher die Homogenität des Strahlprofils überprüft zu haben. Um im Allgemeinen verlässliche Ergebnisse beispielsweise in XPS-Untersuchungen zu erhalten, ist es entscheidend, nicht nur die gesamte Bedeckung, sondern auch die Verteilung der Cluster auf der Oberfläche zu kennen. Nur so kann gewährleistet werden, dass Proben verschiedener Clustergrößen untereinander auch vergleichbar sind. Dazu kann es gegebenenfalls notwendig sein, hinter dem QID eine weitere elektrostatische Linse einzubauen.

Alle im Folgenden beschriebenen Ergebnisse wurden mit Proben erhalten, die nicht hinsichtlich ihrer Homogenität optimiert wurden. In diesem frühen Stadium der Arbeit wurde lediglich auf ein Maximum des detektierten Clusterstroms geachtet. Daher ist es möglich, dass die beschriebenen Daten durch sehr inhomogene Proben verfälscht sind. Dies erklärt auch gut die teilweise großen Abweichungen zwischen rechnerischer und mittels XPS gemessener Bedeckung der in einem späteren Abschnitt untersuchten Proben.

3.4 Kinetische Energie der Cluster

Die Eigenschaften getragener Cluster werden neben der Größe der Cluster und den betrachteten Materialien vor allem durch die Wechselwirkung zwischen Substrat und Cluster bestimmt. Diese kann stark über die Einschlagsenergie der Cluster beeinflusst werden, welche bestimmt, ob ein Cluster lediglich auf der Oberfläche aufliegt, in diese implantiert wird oder bei seinem Auftreffen Oberflächendefekte erzeugt. An solche Defekte wird ein Cluster dann fester als an eine defektfreie Oberfläche gebunden. [2]

In der Literatur sind verschiedene Regime bekannt. Cluster können im sogenannten soft-landing-Regime mit Energien unter 1 eV pro Atom auf die Oberfläche auftreffen. [2] Hierbei liegt die Energie in der Regel unter der Bindungsenergie der Atome im Cluster, sodass dieser intakt bleibt, womöglich jedoch durch Wechselwirkungen mit der Oberfläche verformt wird. Oftmals wird eine hohe Diffusionsrate auch größerer Cluster beobachtet. Gerade das in dieser Arbeit häufig als Substrat verwendete Graphit zeichnet sich durch eine hohe Diffusionsrate deponierter Cluster aus. [1, 2] Selbst größere Aggregate von Silberclustern zeigen bei Raumtemperatur eine beobachtbare Mobilität auf der Oberfläche. [95] Oberflächendefekte, natürlicher oder künstlich erzeugter Art, wie Punktdefekte, Stufen und Ecken zwischen beziehungsweise an Terrassen können auf Grund ihrer erhöhten Bindungsenergie zu Clustern als Ankerpunkte auf der Oberfläche dienen. [69, 76, 87, 96]

Steigt die Einschlagsenergie der Cluster weiter an, treten andere Prozesse auf. [2] Ein möglicher und häufig beobachteter Effekt ist das sogenannte Pinning. Hier ist die Energie der Cluster so groß, dass beim Auftreffen auf die Oberfläche einige Oberflächenatome von ihrem ursprünglichen Gitterplatz verschoben werden können. Der so erzeugte Defekt dient damit als Ankerpunkt für den Cluster. Ein vorheriges Anrauen und Erzeugen von Defekten durch Sputtern ist in diesem Fall nicht nötig. Auf diese Art an der Oberfläche fixierte Cluster können beispielsweise auch als Ankerpunkte für organische Moleküle wie Proteine dienen. [30]

Bei extrem hohen Einschlagsenergien von einigen 10 bis einigen 100 eV pro Atom treten beim Auftreffen auf die Oberfläche enorm hohe Drücke und Temperaturen auf. [2] Der Cluster kann dabei zerstört werden beziehungsweise fragmentieren. Die entstehenden Fragmente können die Oberfläche durch Streuprozesse verlassen. Daneben kann der Cluster oder ein Teil des ursprünglichen Clusters in die Oberfläche eindringen und in diese implantiert werden. Die Eindringtiefe und die resultierende Morphologie sind dabei wiederum von den Eigenschaften des Substrats, des Clusters, seiner Größe und der Einschlagsenergie abhängig.

Daneben treten weitere Prozesse auf. Cluster können zum Sputtern und Glätten der Oberfläche genutzt werden, wobei sehr glatte Oberflächen erhalten werden können. Andererseits können jedoch auch Krater und Hügel durch den Einschlag von Clustern erzeugt werden. [2]

Eine in der Literatur umfangreich untersuchte Oberfläche stellt das hochorientierte pyrolytische Graphit (HOPG) dar. So finden sich Veröffentlichungen über das Deponieren und Pinning von beispielsweise Ag_N^- , Au_N^- , Si_N^- , Pd_N^- und Ni_N^- -Clustern. [97–103] Im Falle von Ag_N^- -Clustern wird dabei mindestens eine Einschlagsenergie von etwa 10 eV pro Atom benötigt, um einen Cluster durch Pinning zu verankern, was neben dem Experiment durch Molekulardynamiksimulationen bestätigt wird. [99] So präparierte Proben zeigen nicht nur bei Raumtemperatur, sondern auch bei höheren Temperaturen, eine gute Stabilität gegenüber einer Aggregation der Cluster, was exemplarisch für Au_N^- -Cluster auf HOPG gezeigt wurde. [98]

Vor diesem Hintergrund ist es notwendig, die kinetische Energie der zu deponierenden Cluster zu kennen. Nur so kann eine Aussage darüber getroffen werden, welches Regime ohne das Anlegen eines zusätzlichen Potentials an das Substrat vorliegt. Um die kinetische Energie der Cluster zu bestimmen, wurde eine Testprobe aus Kupfer (Strommessplatte) verwendet. Diese wurde in den Probenwagen eingesetzt und anschließend in die Depositionsposition gefahren. Nun wurde das elektrische Potential der Probe in 1 V Schritten zwischen 0 und 50 V variiert und der Clusterstrom aufgezeichnet. Cluster mit einer höheren kinetischen Energie als das elektrische Potential der Probe können weiterhin auf die Probe auftreffen, wohingegen Cluster mit kleinerer kinetischer Energie die Probe nicht mehr erreichen. Dieser Effekt wird in Abbildung 3.28 a für Au_N^+ -Cluster mit $N = 1, 3, 9$ dargestellt. Die erhaltenen Kurven stellen somit eine integrale Verteilung der kinetischen Energie der Cluster dar. Durch Ableiten wird die in Abbildung 3.28 b gezeigte Verteilung der kinetischen Energie erhalten, die hier auf die Atomanzahl im Cluster N bezogen wird. Neben Au_N^+ - wurden auch Ag_N^+ -Cluster untersucht. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 3.29 zusammengefasst. Die Betriebsparameter zur Aufnahme der erhaltenen Daten sind in den Tabellen 3.12 und 3.13 angegeben.

Beide untersuchten Clusterspezies zeigen deutlich, dass die integrale Energieverteilung mit zunehmender Clustergröße beziehungsweise -masse immer breiter wird. So ist die Verteilung der Ag_N^+ -Cluster generell schmaler als die der Au_N^+ -Cluster. Die differentielle Verteilung der kinetischen Energie pro Atom wird mit zunehmender Clustergröße immer schmaler. Bezogen auf das Verhalten der Cluster auf einer Oberfläche ist entscheidend, dass etwa die Hälfte der untersuchten Atome eine Energie von mehr als 10 eV aufweist und sich damit nicht mehr im soft-landing Regime, sondern im Bereich des Pinnings, befindet. Für die beiden dreiatomigen Cluster gibt

Tabelle 3.12: Parametersatz zur Messung der kinetischen Energie der Ag_N^+ -Cluster.

L_{agg}	=	4,9 cm	U_{Skimmer}	=	1,7 V
\dot{V}_{Ar}	=	11,9 %	U_{Linse1}	=	32,4 V
\dot{V}_{He}	=	10 %	$U_{\text{QMS-Eingang}}$	=	-12 V
P	=	11 W	$U_{\text{QMS-Vor-/Nachfilter}}$	=	-200 V
T	\approx	-160 °C	$U_{\text{QMS-Vorspannung}}$	=	-185,6 V
			$U_{\text{QMS-Ausgang}}$	=	-650 V
			U_{Linse2}	=	-199 V
			U_{Linse3}	=	-54,6 V
			$U_{\text{QID-Eingangsplatte}}$	=	-319 V
			$U_{\text{QID-Ein-/Ausgangslinse}}$	=	-320 V
			$U_{\text{QID-Elektroden}}$	=	-319 V
			$U_{\text{QID-Gehäuse}}$	=	-319 V
			$U_{\text{QID-Ausgangsplatte}}$	=	0 V

Tabelle 3.13: Parametersatz zur Messung der kinetischen Energie der Au_N^+ -Cluster.

L_{agg}	=	4,25 bis 4,9 cm	U_{Skimmer}	=	2,4 V
\dot{V}_{Ar}	=	16,8 %	U_{Linse1}	=	42,20 V
\dot{V}_{He}	=	6,1 %	$U_{\text{QMS-Eingang}}$	=	-1,5 V
P	=	13 W	$U_{\text{QMS-Vor-/Nachfilter}}$	=	-200 V
T	\approx	-170 °C	$U_{\text{QMS-Vorspannung}}$	=	-195,6 V
			$U_{\text{QMS-Ausgang}}$	=	-650 V
			U_{Linse2}	=	-189 V
			U_{Linse3}	=	-53 V
			$U_{\text{QID-Eingangsplatte}}$	=	-328 V
			$U_{\text{QID-Ein-/Ausgangslinse}}$	=	-230 V
			$U_{\text{QID-Elektroden}}$	=	-319 V
			$U_{\text{QID-Gehäuse}}$	=	-319 V
			$U_{\text{QID-Ausgangsplatte}}$	=	0 V

es nur einen sehr kleinen Anteil, welcher kinetische Energien von mehr als 10 eV pro Atom aufweist. Der größte Teil wird also ohne zusätzliche Einschlagsenergie im soft-landing Regime bis hin zum Pinning deponiert. Dies gilt auch für die untersuchten sechs- beziehungsweise neunatomigen Cluster, die ausschließlich kinetische Energien unter 10 eV pro Atom zeigen. Eine starke Fragmentation oder Implantation der Cluster bei einer Deposition ohne zusätzliche Einschlagsenergie kann damit ausgeschlossen werden, sodass intakte Cluster deponiert werden.

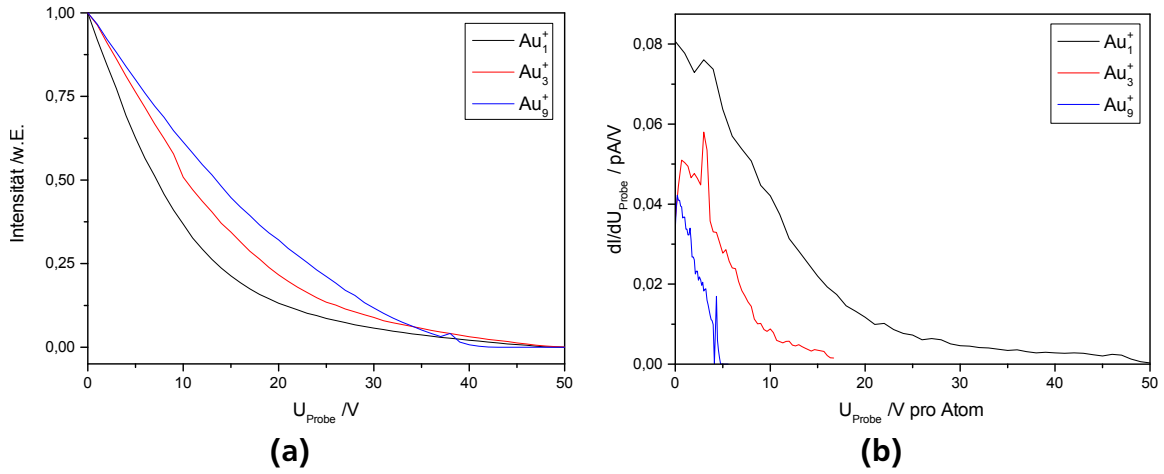


Abbildung 3.28: a) Normierte integrale Ionenstromintensität für jeweils drei Messungen von Au_N^+ -Cluster mit $N = 1, 3, 9$ Atomen. b) Verteilung der kinetischen Energie pro Atom der entsprechenden Cluster, erhalten durch Differenzieren der Kurven in a.

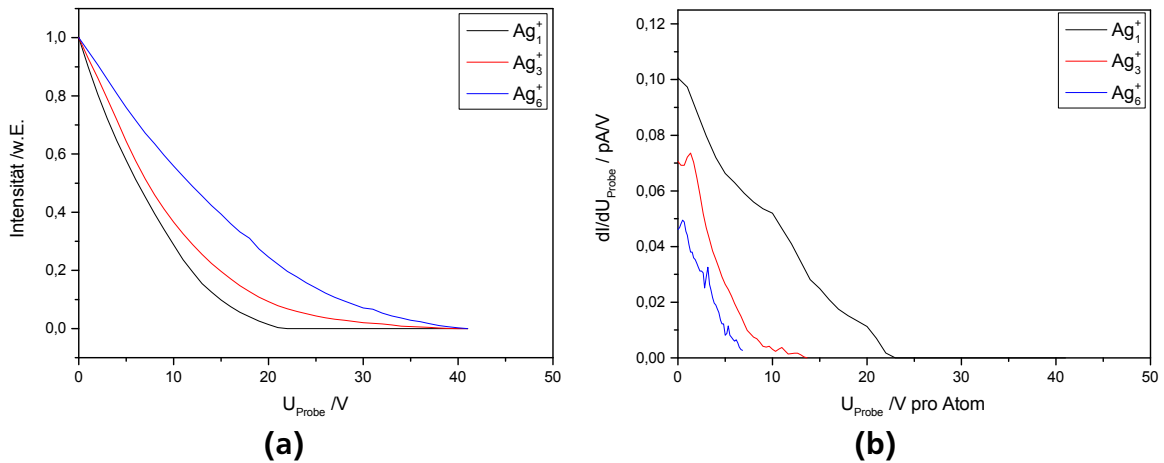


Abbildung 3.29: a) Normierte integrale Ionenstromintensität für jeweils drei Messungen von Ag_N^+ -Cluster mit $N = 1, 3, 6$ Atomen. b) Verteilung der kinetischen Energie pro Atom der entsprechenden Cluster pro Atom, erhalten durch Differenzieren der Kurven in a.

4 Röntgenphotoelektronen-spektroskopie an Clustern auf Oberflächen

Im vorherigen Abschnitt wurde die aufgebauten Clusterquelle vorgestellt und studiert, wie sich die Betriebsparameter der Quelle und die ionenoptischen Bauteile auf den resultierenden Clusterstrom und die Homogenität der Proben auswirken. Nun soll die Leistungsfähigkeit des Systems untersucht und anhand verschiedener Beispiele aufgezeigt werden, dass eine massenselektierte Deposition von Clusterkationen in ausreichend kurzer Zeit möglich ist. Da diese im Zuge der Deposition neutralisiert werden, werden in diesem Abschnitt neutrale Spezies angegeben.

4.1 Einfluss von Einschlagsenergie und Clustergröße von Ag_N auf HOPG

Ag_N -Cluster auf HOPG stellen ein System dar, das durch schwache Wechselwirkungen zwischen Substrat und Cluster gekennzeichnet ist. In der Literatur wird berichtet, dass beispielsweise Ag_N -Cluster leicht durch eine STM-Spitze bewegt werden können. Solche schwach an die Oberfläche gebundenen Cluster neigen darüber hinaus stark zur Agglomeration. Abhilfe kann hier Sputtern mit beispielsweise Argon-Ionen vor der Deposition der Cluster schaffen. [69, 76, 87, 96] Ag_N -Cluster bestehend aus $N = 5, 9, 10, 15, 20, 35, 45$ Atomen auf HOPG weisen in den Experimenten von Al-Hada et al. nur eine kleine Verschiebung der $Ag 3d_{5/2}$ -Bindungsenergien mit der Clustergröße von etwa 0,1 eV und darüber hinaus Photoelektronenspektren auf, die große Ähnlichkeit zu einem polykristallinen Ag-Festkörper zeigen. [96] Als Erklärung wird eine von der Clustergröße nahezu unabhängige Agglomeration der Cluster zu metallischen Inseln mit festkörperähnlichen Eigenschaften und gutem elektrischen Kontakt zum Substrat angeführt. Aus der großen Ähnlichkeit der Spektren der Cluster im Vergleich zum Festkörper schließen die Autoren weiterhin, dass die Cluster keine Oxidation während der Deposition, Lagerung oder Charakterisierung erfahren haben. Die kleine beobachtete Verschiebung wird daher auf einen kleinen Ausgangszustandseffekt und einen geringen Ladungstransfer von den Ag-

Inseln in das Substrat aufgrund der unterschiedlichen Austrittsarbeiten zurückgeführt. [96, 104, 105]

Auch andere Veröffentlichungen untersuchen Ag_N -Cluster und Ag-Nanopartikel auf Graphit und berichten dabei im Gegensatz zu Al-Hada et al. von größenabhängigen Bindungsenergien. Die erhaltenen Verschiebungen der Bindungsenergie im Vergleich zum Festkörper von 0,2-0,6 eV liegen außerdem etwas höher als die von Al-Hada et al. gemessenen Werte. [76, 96, 106, 107]

Mit Hilfe von Ag_N -Clustern soll zunächst die Frage beantwortet werden, ob isolierte Cluster deponiert werden können. Aufgrund des in der Literatur beschriebenen Verhaltens ist davon auszugehen, dass Cluster, welche ohne zusätzliche Einschlagsenergie deponiert werden, agglomerieren, sodass damit keine eindeutige Antwort auf diese Frage erhalten werden kann. Daher wurden Depositionen von Ag_N -Clustern mit einer zusätzlichen Einschlagsenergie durchgeführt, um die Agglomerationsneigung der Cluster zu verringern.

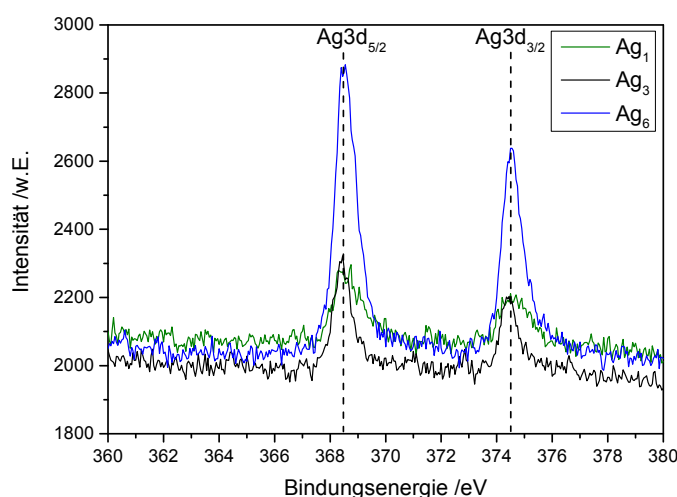


Abbildung 4.1: XPS-Spektren der $Ag3d$ -Linien von Ag_N -Clustern mit $N = 1, 3, 6$, welche mit zusätzlicher Einschlagsenergie von -100 eV deponiert wurden.

Erste Experimente für die Deposition von Ag_N -Clustern mit $N = 1, 3, 6$ zeigen XPS-Spektren, die sich in der Bindungsenergie der $Ag3d_{5/2}$ -Linie nur maximal um 0,2 eV unterscheiden. Dies wird in Abbildung 4.2 deutlich. Die Cluster wurden dazu auf HOPG-Substraten nach vorheriger Reinigung des Substrats durch Abziehen der obersten Graphitschichten mittels Klebeband mit zusätzlicher Einschlagsenergie von jeweils 100 eV deponiert. Im Anhang sind die Betriebsparameter zur Deposition der einzelnen Proben zusammengefasst. Die untersuchten Proben mit den erhaltenen Bindungsenergien der $Ag3d_{5/2}$ -Photoelektronen sowie die rechnerischen und mittels XPS gemessenen Bedeckungen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Zu beachten ist,

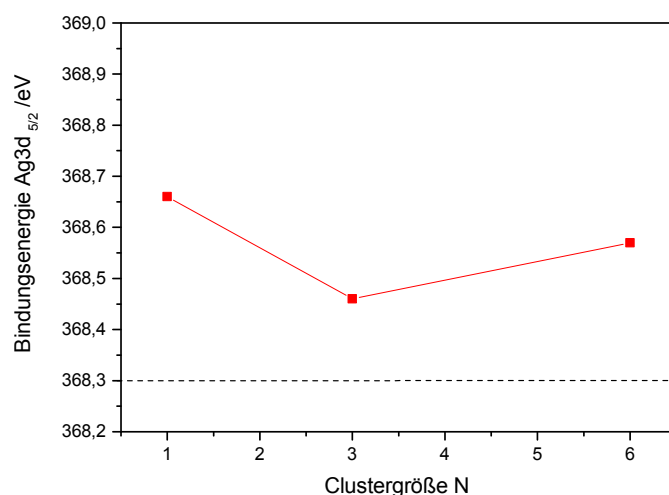


Abbildung 4.2: Bindungsenergien der $Ag3d_{5/2}$ -Photoelektronen von Ag_N -Clustern bestehend aus $N = 1, 3, 6$ Atomen, welche mit zusätzlicher Einschlagsenergie von 100 eV deponiert wurden. Im Vergleich zum Ag-Festkörper (gestrichelte Linie) sind die Bindungsenergien der Cluster zu höheren Werten hin verschoben. Es lässt sich jedoch kein eindeutiger Trend in Abhängigkeit von der Clustergröße beobachten.

dass es auf Grund der Inhomogenität der Proben oft keine gute Übereinstimmung zwischen mittels XPS bestimmter und aus dem Clusterstrom berechneter Bedeckung gibt. Auf Grund der erhöhten Einschlagsenergie ist davon auszugehen, dass die Cluster in die Oberfläche implantiert oder zumindest an dieser durch beim Auftreffen entstehenden Defekte gepinnt wurden, was letztlich beides die Agglomerationsneigung der Cluster verringert.

Tabelle 4.1: Übersicht über die deponierten Ag_N -Cluster auf HOPG, Bedeckungen und Bindungsenergien der $Ag3d_{5/2}$ -Photoelektronen.

Probe	Cluster	Bias /eV	Bedeckung rech. /cm ⁻²	Bedeckung XPS /cm ⁻²	Bindungsenergie $Ag3d_{5/2}$ /eV
1	Ag_1	-100	$5,1 \cdot 10^{12}$	$5,18 \cdot 10^{13}$	368,66
2	Ag_3	-100	$5,1 \cdot 10^{12}$	$5,89 \cdot 10^{13}$	368,46
3	Ag_6	-100	$5,1 \cdot 10^{12}$	$1,73 \cdot 10^{14}$	368,57

Die Peakposition des $Ag3d_{5/2}$ -Photoelektrons liegt im Falle von Ag_1 bei 368,66 eV. Für Ag_3 wird eine Peakposition von 368,46 eV und für Ag_6 von 368,57 eV beobachtet. Alle Werte liegen dabei in unmittelbarer Nähe des Wertes für den Ag-Festkörper von 368,3 eV [108], jedoch um 0,2-0,4 eV zu größeren Werten hin verschoben. Auf Grund der erhöhten Einschlagsenergie ist davon auszugehen, dass die Cluster

nicht wie in den Literaturbeispielen zur Agglomeration neigen. Damit lässt sich auch die von der Clustergröße unabhängige Bindungsenergie nicht durch eine Bildung von Agglomeraten erklären. Vielmehr ist davon auszugehen, dass die Cluster bei ihrem Auftreffen auf die Oberfläche in diese eindringen und implantiert werden oder zumindest durch die Erzeugung von Defekten angeheftet werden. Beide Effekte führen letztlich zu einer stärkeren Wechselwirkung mit dem HOPG-Substrat. HOPG ist schichtartig aufgebaut, wobei eine ABAB-Abfolge der Schichten vorliegt. Innerhalb der Schichten zeigt das HOPG eine gute Leitfähigkeit aufgrund von delokalisierten π -Elektronen. Diese bilden ein zweidimensionales Elektronengas, das heißt sie können innerhalb der Schicht den elektrischen Strom leiten. Senkrecht zu den Schichten wirken nur schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen und die Leitfähigkeit ist deutlich kleiner. [109] Durch den metallischen Charakter in einer Schicht und die daraus resultierende gute Leitfähigkeit werden die Cluster sehr effektiv abgeschirmt, sodass kein Endzustandseffekt mehr zu einer Verschiebung hin zu größeren Bindungsenergien der Photoelektronen beobachtet werden kann oder dieser zumindest stark verringert wird. Das entstandene Elektronenloch kann vielmehr effektiv durch die HOPG-Matrix abgeschirmt werden. Die verbleibende Verschiebung der gemessenen Werte der Bindungsenergie von 0,2-0,4 eV hin zu größeren Werten hängt damit vermutlich von einem Ausgangszustandseffekt ab und zeigt im Rahmen des beobachteten Verhaltens eine gute Übereinstimmung mit der von Mason mittels eines thermodynamischen Modells berechneten Verschiebung für ein Silberatom in Kohlenstoff von 0,46 eV. [77] Die Verschiebung der Bindungsenergie ergibt sich dabei aus der Anfangszustandsenergie der untersuchten Spezies A im Substratmaterial B . Hinzu kommen zwei Terme, welche die Unterschiede in den Endzustandsenergien für ein solches Atom in einer Matrix A und einer Matrix B angeben. Die einzelnen Ausdrücke können mit Hilfe empirischer Parameter berechnet werden.

Da Ag_N -Cluster auf HOPG eine starke Agglomerationsneigung aufweisen und die hier mit Einschlagsenergie deponierten Cluster keinen Clustergrößeneffekt auf die Bindungsenergie der Photoelektronen zeigen, wurden weitere Experimente mit Pt_N -Clustern auf HOPG durchgeführt. Dies ist notwendig, da aufgrund der gezeigten Daten für Ag_N auf HOPG zunächst keine Aussage getroffen werden kann, ob wirklich isolierte und intakte Cluster deponiert wurden.

4.2 Auswirkungen der Einschlagsenergie und Clustergröße von Pt_N auf HOPG

Neben den im vorherigen Abschnitt untersuchten Ag_N -Clustern wurden Pt_N -Cluster hinsichtlich des Einflusses der Einschlagsenergie und der Clustergröße studiert. Letztlich soll die Frage beantwortet werden, ob die aufgebaute Apparatur eine Deposition von intakten, massenselektierten Clustern ermöglicht. Dafür erscheint das System Pt_N auf HOPG als besonders geeignet. Es wird in der Literatur generell eine Variation der Bindungsenergie der Photoelektronen in Abhängigkeit von der Pt -Partikelgröße/Clustergröße gefunden. Daneben wirkt sich auch die Behandlung der Oberfläche, wie das Erzeugen von Defekten durch Sputtern, auf die Bindungsenergie der Photoelektronen aus. [71–74]

Pt_N -Cluster bestehend aus $N = 1, 3, 6$ Atomen wurden mit zusätzlicher Einschlagsenergie von 16,67 eV pro Atom deponiert. Ohne zusätzliche Einschlagsenergie wurden Pt_N -Cluster bestehend aus $N = 1, 3, 6, 12, 24$ Atomen abgeschieden. Als Substrat diente wiederum HOPG. Im Anhang sind die Betriebsparameter zur Deposition der einzelnen Proben aufgeführt. Die untersuchten Proben mit den erhaltenen Bindungsenergien der $Pt4f_{7/2}$ -Photoelektronen sowie den rechnerischen und mittels XPS gemessenen Bedeckungen sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Ähnlich wie bei den zuvor untersuchten Ag_N -Clustern wird auch hier auf Grund der Inhomogenität der hergestellten Proben keine gute Übereinstimmung zwischen der aus dem Clusterionenstrom ermittelten und der mittels XPS gemessenen Bedeckung erhalten. Teilweise liegen die mittels XPS gemessenen Werte dabei über oder unter den aus dem Clusterionenstrom ermittelten Werten, während teilweise auch recht gute Übereinstimmungen gefunden werden. Somit liegt kein systematischer Fehler vor, welcher generell zu einer Abweichung in eine Richtung führen würde.

In Abbildung 4.5 sind die Bindungsenergien der $Pt4f_{7/2}$ -Elektronen in Abhängigkeit von der Clustergröße gezeigt. Unterschieden werden können dabei zunächst die Depositionsregime mit und ohne zusätzliche Einschlagsenergie. Während die ohne zusätzliche Einschlagsenergie deponierten Cluster wie erwartet eine Abnahme der Bindungsenergie der $Pt4f_{7/2}$ -Photoelektronen mit der Clustergröße zeigen, wird für die mit Einschlagsenergie deponierten Cluster ein nahezu konstanter Wert erhalten. Durch die zusätzliche Einschlagsenergie von 16,67 eV pro Atom können die Cluster beim Auftreffen auf die Oberfläche fragmentieren, in diese implantiert oder zumindest angeheftet werden. Die Cluster können also zumindest teilweise in die leitfähige Graphit-Matrix eindringen. Dies führt letztlich zum Löschen eines Großteils des Endzustandseffekts, sodass kein ausgeprägter Einfluss der Clustergröße

Tabelle 4.2: Übersicht über die hergestellten Pt_N -Cluster auf HOPG, Bedeckungen und Bindungsenergien der $Pt4f_{7/2}$ -Photoelektronen.

Probe	Cluster	Bias /eV	Bedeckung rech. /cm ⁻²	Bedeckung XPS /cm ⁻²	Bindungsenergie $Pt4f_{7/2}$ /eV
1	Pt_1	0	$5,7 \cdot 10^{12}$	$7,2 \cdot 10^{12}$	73,04
2	Pt_3	0	$5,2 \cdot 10^{12}$	$7,3 \cdot 10^{12}$	72,79
3	Pt_6	0	$5,0 \cdot 10^{12}$	$1,8 \cdot 10^{13}$	72,77
4	Pt_{12}	0	$5,5 \cdot 10^{12}$	$1,0 \cdot 10^{13}$	72,07
5	Pt_{24}	0	$5,5 \cdot 10^{12}$	$2,0 \cdot 10^{13}$	71,95
6	Pt_1	-16,67	$5,4 \cdot 10^{12}$	$1,6 \cdot 10^{13}$	72,41
7	Pt_3	-50	$1,6 \cdot 10^{13}$	$1,4 \cdot 10^{13}$	72,43
8	Pt_6	-100	$3,1 \cdot 10^{13}$	$1,3 \cdot 10^{13}$	72,34

ße beobachtet werden kann. Im Vergleich zum Wert der $Pt4f_{7/2}$ -Bindungsenergie für einen Pt -Festkörper von 71,2 eV [108] wird trotzdem noch eine um etwa 1,2 eV höhere Bindungsenergie beobachtet. Diese lässt sich auf einen Ausgangszustandseffekt zurückführen und spiegelt damit die chemische Umgebung der Cluster in der Graphitmatrix wider. Basierend auf dem im vorherigen Abschnitt bereits erwähnten thermodynamischen Modell berechnet Mason eine Verschiebung von 1,4 eV für ein Pt -Atom in einer Kohlenstoffmatrix, was gut mit der hier gefundenen Verschiebung bezüglich des Festkörperwertes übereinstimmt. [77] Letztlich bleibt jedoch unklar, wie die Cluster genau auf beziehungsweise in der Oberfläche vorliegen. Entscheidend ist jedoch an dieser Stelle, dass sich diese Cluster in jedem Fall in einer anderen chemischen Umgebung befinden als die Cluster, welche ohne zusätzliche Einschlagsenergie deponiert wurden. Dies äußert sich zunächst in abweichenden Bindungsenergien für die Pt_N -Cluster mit $N = 1, 3, 6$. Erklären lässt sich dies durch Unterschiede in der energetischen Lage des Ausgangszustands und durch zusätzliche Größeneffekte aufgrund von verringerter Abschirmung des positiv geladenen Lochs nach der Photoionisation. Die Bindungsenergie im Falle der ohne Einschlagsenergie deponierten Pt_{12} - und Pt_{24} -Cluster liegt weiterhin unterhalb der für die implantierten Cluster gefundenen Werte. Dies lässt sich verstehen, wenn beachtet wird, wie die Verschiebung der Photoelektronen durch den Ausgangs- und Endzustandseffekt von der Clustergröße abhängt. So ist bekannt, dass der Endzustandseffekt aufgrund der Coulomb Energie des geladenen, photoionisierten Cluster sowie Relaxationseffekten mit steigender Clustergöße immer kleiner wird. Die Verschiebung der Photoelektronenlinien durch beide Einflussfaktoren wird mit steigender Clustergröße immer kleiner, sodass sich die Bindungsenergie dem Wert des Festkörpers annähert. Ähnlich verhält sich auch die Verschiebung der Photoelektronenlinien bedingt durch den

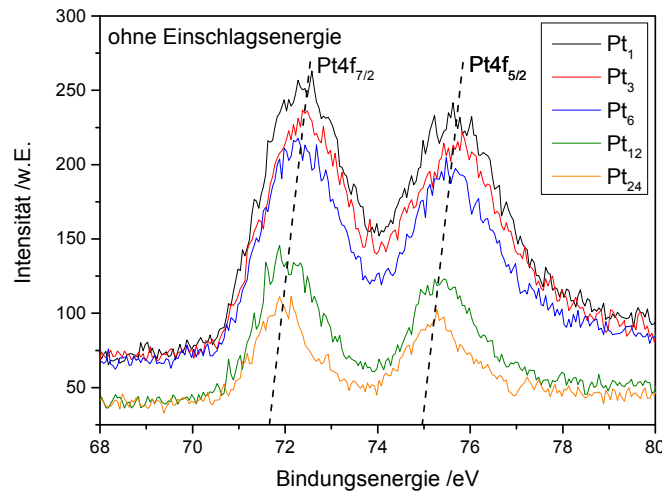


Abbildung 4.3: XPS-Spektren der $Pt4f$ -Line von Pt_N -Clustern mit $N = 1, 3, 6, 12, 24$, welche ohne zusätzliche Einschlagsenergie deponiert wurde. Deutlich wird eine Verschiebung der beobachteten Bindungsenergie hin zu kleineren Werten mit steigender Clustergröße.

Ausgangszustandseffekt. Auch hier wird beobachtet, dass sich die energetische Lage des Ausgangszustands mit steigender Clustergröße immer weiter an den Festkörper annähert. Folglich wird die Verschiebung der Photoelektronenlinien durch den Ausgangszustandseffekt mit steigender Clustergröße ebenfalls immer kleiner. Dies zeigt sich in verschiedenen Veröffentlichungen in der Literatur und lässt sich auch mit Dichtefunktionalrechnungen erfassen. [65, 110, 111] Dabei ist es möglich, die Beiträge des Ausgangs- und des Endzustandseffekts auf die Verschiebung der Bindungsenergie zu trennen, wenn neben den Photoelektronenlinien zusätzlich Augerlinien aufgenommen werden. [112–115] Bormann et al. zeigen für verschiedene Cluster auf HOPG, wie sich die einzelnen Beiträge mit der Clustergröße verändern. [65] Dabei skaliert die Abweichung der Bindungsenergie vom Festkörperwert mit dem inversen Clusterradius R , sodass der Einfluss des Ausgangs- und Endzustandseffekts auf die Bindungsenergie eines Cluster oder Nanopartikel als

$$E_B(R) = E_B(\text{Festkörper}) + \frac{a_{\text{initial}}}{R} + \frac{a_{\text{final}}}{R} \quad (4.1)$$

geschrieben werden kann. Hier sind a_{initial} und a_{final} Proportionalitätsfaktoren, welche den Einfluss des Anfangs- und Endzustandseffekts erfassen.

Auf HOPG ist für Pt_N -Cluster zu erwarten, dass der Ausgangszustandseffekt an sich und auch in Kombination mit dem Endzustandseffekt zu einer höheren Bindungsenergie im Vergleich zum Festkörper führt. Das System Pt auf HOPG sollte sich dabei

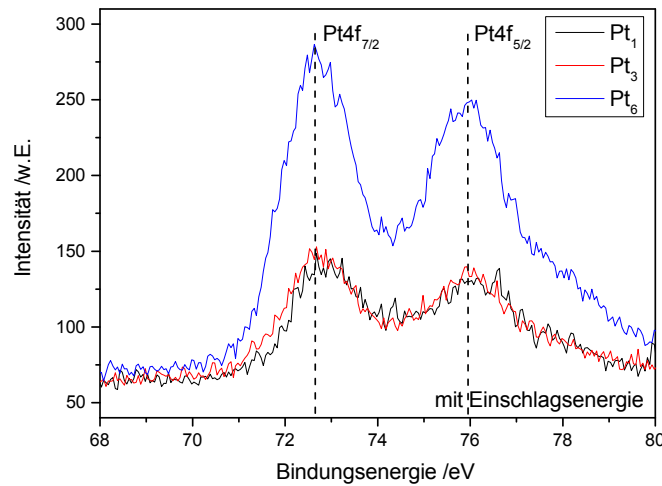


Abbildung 4.4: XPS-Spektren der $Pt4f$ -Linien von Pt_N -Clustern mit $N = 1, 3, 6$, welche mit zusätzliche Einschlagsenergie von 16,67 eV pro Atom deponiert wurden. Hier kann, anders als in Abbildung 4.3, keine Verschiebung der Bindungsenergie in Abhängigkeit der Clustergröße beobachtet werden. Im Vergleich zum Festkörper wird jedoch auch im Falle der Deposition mit Einschlagsenergie eine deutlich höhere Bindungsenergie beobachtet.

aufgrund vergleichbarer Verhältnisse bezüglich der Austrittsarbeiten ähnlich wie das von Borman et al. untersuchte Ni auf HOPG verhalten. Hier wird ein positiver Ausgangszustandseffekt, also eine Verschiebung hin zu größeren Austrittsarbeiten, beobachtet. Diese sinkt mit steigender Clustergröße ab. [65] Insgesamt resultiert eine Verschiebung hin zu größeren Bindungsenergien im Vergleich zum Festkörper, welche mit steigender Clustergröße abnimmt. Dieses Verhalten zeigen auch die in dieser Arbeit ohne zusätzliche Einschlagsenergie deponierten Pt_N -Cluster. Auch Eberhard et al. beschreiben für Pt_N -Cluster mit $N = 1, 3, 5$ auf amorphem Kohlenstoff ein sehr ähnliches Verhalten bezüglich der Bindungsenergie. [71] Für Pt_1 wird eine Bindungsenergie von 72,9 eV, für Pt_3 von 72,6 eV und für Pt_5 von etwa 72,5 eV beobachtet. Auch hier wird eine Abnahme der Bindungsenergie mit steigender Clustergröße sichtbar. Die Bindungsenergien auf amorphem Kohlenstoff liegen dabei zwischen den Werten, die hier für das soft-landing und das Implantationsregime beobachtet wurden. Dies könnte darauf hindeuten, dass durch die größere Rauigkeit des amorphen Kohlenstoffs im Vergleich zum HOPG eine bessere Abschirmung des entstehenden Lochs im Cluster resultiert und der Endzustandseffekt hier teilweise verringert wird. [116]

Gleichung 4.1, welche die Abhängigkeit der Bindungsenergie vom Clusterradius beschreibt, zeigt große Ähnlichkeit mit der Größenabhängigkeit der Bindungsenergie

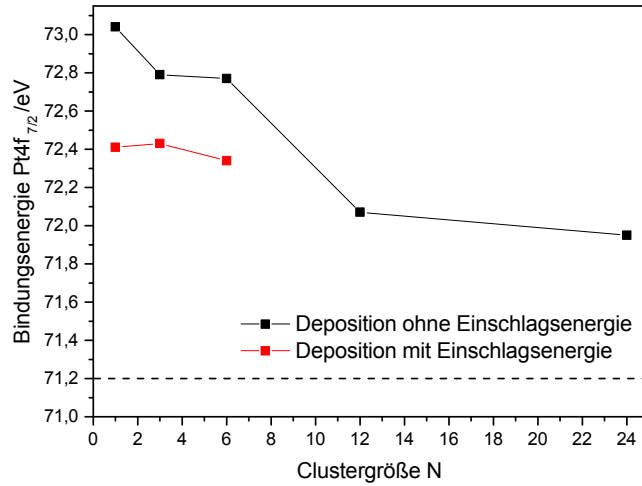


Abbildung 4.5: Mittels XPS bestimmte Bindungsenergien der $Pt4f_{7/2}$ -Elektronen in Abhängigkeit von der Clustergröße für Pt_N mit $N = 1, 3, 6, 12, 24$ ohne zusätzliche Einschlagsenergie und $N = 1, 3, 6$ mit zusätzlicher Einschlagsenergie auf HOPG. Während die mit Einschlagsenergie deponierten Cluster alle annähernd die gleiche Bindungsenergie aufweisen, ändert sich diese für die Cluster im soft-landing Regime mit der Clustergröße. Dies deutet auf einen zusätzlichen Endzustandseffekt hin, der durch eine Deposition mit Einschlagsenergie größtenteils gelöscht wird, wenn die Cluster in die leitfähige Graphitmatrix implantiert werden. Die Bindungsenergie des Festkörpers (gestrichelte Linie) beträgt 71,2 eV.

von Elektronen für eine kleine metallische Kugel, das sogenannte Tröpfchenmodell. Hierbei werden Cluster und Nanopartikel als isolierte metallische Kugeln auf der Substratoberfläche beschrieben. [117, 118] Unter der Annahme, dass keine Ausgangszustandseffekte beobachtet werden können und somit $a_{\text{initial}} = 0$ gilt und weiterhin a_{final} vor allem durch die zusätzliche Coulomb Energie des photoionisierten Clusters bestimmt wird, verändert sich ausgehend von Gleichung 4.1 die Bindungsenergie mit dem inversen Clusterradius genauso wie im Modell des flüssigen Tropfens. Im Rahmen dieses Modells ergibt sich

$$E_B(R) = E_B(\text{Festkörper}) + \alpha \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{R}. \quad (4.2)$$

Der Parameter α beschreibt dabei die Abweichung vom idealen Verhalten einer leitfähigen Kugel, die keine weitere Wechselwirkung mit dem Substrat zeigt. Hier wird ein Wert von $\alpha = 0,5$ erwartet. [75, 117, 118] Der inverse Radius berechnet sich aus dem Wigner-Seitz-Radius r_s nach $R = r_s \cdot N^{1/3} + a_0$, wobei N die Anzahl der Atome im Cluster und a_0 der Bohrschen Atomradius ist. [75] Durch a_0 wird erfasst,

dass die Elektronen im Cluster über das Volumen einer kleinen metallischen Kugel hinausragen. Die Elektronen weisen also eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb dieser den Cluster beschreibenden Kugel auf.

Im Abbildung 4.6 ist die Bindungsenergie der Photoelektronen der untersuchten Cluster, welche ohne zusätzlich Einschlagsenergie deponiert wurden, gegen den inversen Clusterradius aufgetragen.

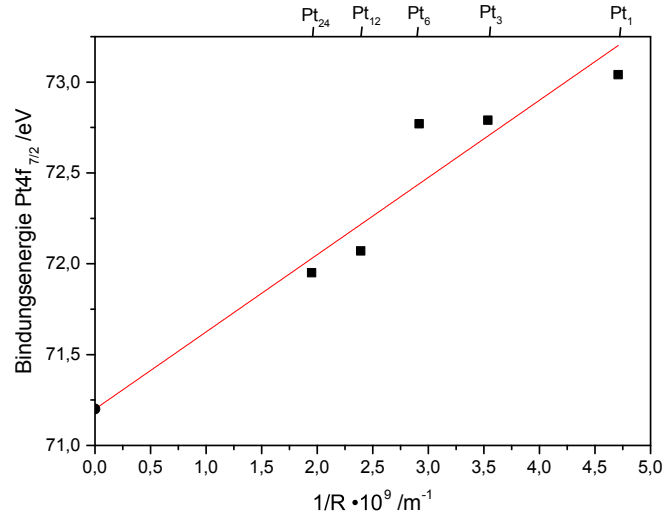


Abbildung 4.6: Auftragung der $\text{Pt}4f_{7/2}$ -Bindungsenergie von Pt_N -Clustern bestehend aus $N = 1, 3, 6, 12, 24$ Atomen auf HOPG. An die Datenpunkte wurde eine Gerade (rot) angepasst, wobei als Achsenabschnitt die Bindungsenergie des Festkörpers fest vorgegeben wurde. Aus der Steigung der Geraden mit einem Wert von $m = (4,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-10} \text{ eVm}$ wird für den Parameter $\alpha = 0,29 \pm 0,02$ erhalten. Das Bestimmtheitsmaß der Anpassung liegt bei $R^2 = 0,99999$.

Durch die Anpassung einer Geraden an die in Abbildung 4.6 gezeigten Daten mit vorgegebenem Achsenabschnitt, der dem Wert der Bindungsenergie des Festkörpers entspricht, kann aus der Steigung $m = (4,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-10} \text{ eVm}$ aus Gleichung 4.2 über die Beziehung

$$\alpha = m \cdot \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} \quad (4.3)$$

der Parameter α berechnet werden. Dieser zeigt bei einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,99999$ einen Wert von $\alpha = 0,29 \pm 0,02$. Damit liegt α deutlich unterhalb des Wertes für eine isolierte metallische Kugel. Durch die zusätzliche Wechselwirkung zwischen Cluster und Oberfläche ändert sich die Bindungsenergie weniger stark als für einen isolierten Cluster erwartet. Der hier beobachtete Wert liegt jedoch deutlich oberhalb des von Peters et al. für Au_N -Cluster auf Si/SiO_2 gefundene Werts von

$\alpha = 0, 12$. Hier schließen die Autoren auf eine starke Wechselwirkung der Cluster mit dem Substrat und vergleichen diese mit einer chemischen Bindung. [75] Dies deutet darauf hin, dass die hier untersuchten Pt_N -Cluster auf HOPG eine deutlich schwächere Wechselwirkung mit dem Substrat zeigen als das von Peters et al. untersuchte System. Die Anwendung dieses Modells auf kleine Cluster, wie die hier untersuchten, ist jedoch nur bedingt gültig, da davon auszugehen ist, dass die Cluster nicht kugelförmig auf der Oberfläche vorliegen und allein deswegen schon eine Abweichung vom hier verwendeten Modell resultiert. Außerdem kann nicht davon ausgegangen werden, dass die hier studierten kleinen Metallcluster als einfache metallische Kugel beschrieben werden können. Vielmehr muss die elektronische Struktur beachtet werden, die im Falle kleiner Cluster eher der diskreten Struktur eines Atoms als der Bandstruktur eines Festkörpers entspricht. [119]

Letztlich kann anhand der beobachteten Bindungsenergien der Pt_N -Cluster auf HOPG festgehalten werden, dass eine Deposition von intakten, massenselektierten Clustern möglich ist. Darüber hinaus wird deutlich, wie sich die zusätzliche Einschlagsenergie auf die Bindungsenergie der Photoelektronen auswirkt. Im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen ist es dabei jedoch nicht möglich, die Beiträge des Ausgangs- und des Endzustandseffektes separat zu erfassen.

4.3 Einfluss des Substrats und der Clusterspezies

Vor dem Hintergrund der Ergebnisse des vorherigen Abschnitts ist die Untersuchung der Größenabhängigkeit der Bindungsenergie und deren Ursachen auch auf anderen Substratmaterialien eine besonders spannende Fragestellung. Dies gilt besonders dann, wenn Eigenschaften geträgerter Cluster optimiert werden sollen. An dieser Stelle soll daher die Bindungsenergie der Photoelektronen in Abhängigkeit der Clustergröße für Pt_N -Cluster auf HOPG und Si/SiO_2 verglichen werden. Zusätzlich zum Vergleich herangezogen werden Au_N -Cluster auf Si/SiO_2 .

Zunächst wurden die Wafer dazu von ihrer natürlichen Oxidschicht befreit, bevor eine definierte, defektarme Oxidschicht mit einer Dicke von etwa 0,5 nm durch Oxidation im UHV-Bereich erzeugt wurde. [116] Vor der Deposition der Au_N -Cluster ohne zusätzliche Einschlagsenergie wurden die Proben für 10 min auf 250 °C erwärmt und anschließend für 10 min mit Argon-Kationen gesputtert ($E_{kin} = 750$ eV). Im Anhang befinden sich die dazugehörigen Betriebsparameter zur Deposition der Proben. Eine Übersicht über die untersuchten Proben mit den erhaltenen Bindungsenergien der $Au4f_{7/2}$ -Photoelektronen sowie die rechnerischen und mittels XPS gemessenen Bedeckungen befindet sich in Tabelle 4.3. Enthalten sind auch die Daten der Proben mit

Pt_N auf Si/SiO_2 , die mittels Synchrotron-XPS im Rahmen von Untersuchungen hinsichtlich der Wasseradsorption an Pt_1 und darüber hinausgehenden Experimenten erhalten wurden. [120] Hier erfolgte die Deposition ohne Aufheizen und Sputtern der Proben vor der Deposition jedoch auch ohne zusätzliche Einschlagsenergie. Die entsprechenden Parameter zur Deposition dieser Cluster sind ebenfalls im Anhang angegeben.

Tabelle 4.3: Übersicht über die hergestellten Cluster auf Si/SiO_2 , Bedeckungen und Bindungsenergien der Photoelektronen.

Probe	Cluster	Bias /eV	Bedeckung rech. /cm ⁻²	Bedeckung XPS /cm ⁻²	Bindungsenergie $Au4f_{7/2}$ /eV $Pt4f_{7/2}$ /eV
1	Au_1	0	$1,2 \cdot 10^{13}$	$3,9 \cdot 10^{13}$	85,27
2	Au_3	0	$1,1 \cdot 10^{13}$	$4,3 \cdot 10^{13}$	85,23
3	Au_9	0	$1,1 \cdot 10^{13}$	$4,3 \cdot 10^{13}$	85,19
4	Pt_1	0	$3,0 \cdot 10^{13}$	$2,2 \cdot 10^{14}$	72,92
5	Pt_5	0	$0,5 \cdot 10^{13}$	$1,9 \cdot 10^{13}$	72,77
6	Pt_6	0	$0,5 \cdot 10^{13}$	$1,9 \cdot 10^{13}$	72,59

In Abbildung 4.7 sind die Photoelektronenspektren der Au_N -Cluster gezeigt. Die Bindungsenergien der $Au4f_{7/2}$ -Photoelektronen dieser Cluster sind zusammen mit den Bindungsenergien der $Pt4f_{7/2}$ -Photoelektronen für Pt_N -Cluster auf HOPG und Si/SiO_2 in Abbildung 4.8 gezeigt.

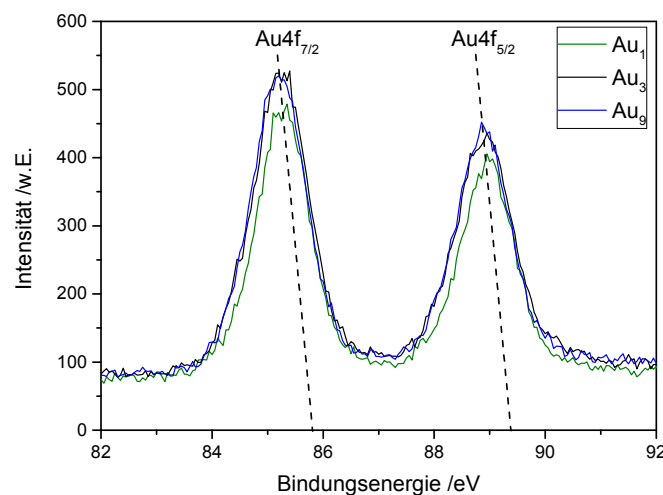


Abbildung 4.7: XPS-Spektren der $Au4f$ -Linien von Au_N -Clustern mit $N = 1, 3, 9$. Deutlich wird eine Verschiebung der beobachteten Bindungsenergie hin zu kleineren Werten mit steigender Clustergröße.

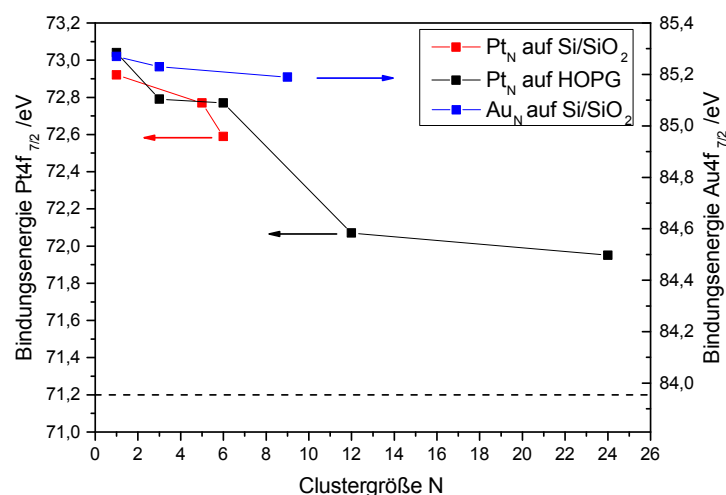


Abbildung 4.8: Bindungsenergien der $Au4f_{7/2}$ -Photoelektronen für Au_N -Cluster auf Si/SiO_2 in Abhängigkeit von der Clustergröße N (rechte Achse) im Vergleich zu den $Pt4f_{7/2}$ -Bindungsenergien für Pt_N -Cluster auf HOPG und Si/SiO_2 (linke Achse). Die gestrichelte Linie gibt die für einen Festkörper beobachtete Bindungsenergie für Platin (71,2 eV) und Gold (83,96 eV) an. [108]

Alle untersuchten Au_N -Cluster weisen eine ausgeprägte Verschiebung zu höheren Bindungsenergien im Vergleich zum Au -Festkörper mit einer Bindungsenergie von 83,96 eV auf. [108] Die Abbildung 4.7 enthält die dazugehörigen Photoelektronenspektren. Das Au -Atom zeigt wie erwartet die höchste Bindungsenergie, welche bei 85,27 eV liegt. Die Bindungsenergie sinkt nun mit zunehmender Clustergröße ab und liegt für Au_3 bei 85,23 eV und für Au_9 bei 85,19 eV. Insgesamt sind die beobachteten Verschiebungen in Abhängigkeit von der Clustergröße allerdings sehr gering.

Ein anderes Bild zeigt sich im Falle der Pt_N -Cluster auf Si/SiO_2 , welche eine viel stärker ausgeprägte Abhängigkeit der Bindungsenergie von der Clustergröße zeigen. Diese sinkt von zunächst 72,92 eV für das Atom auf 72,59 eV für Pt_6 . Ein Vergleich mit den im vorherigen Abschnitt erhaltenen Werten für Pt_N -Cluster auf HOPG deutet auf ein sehr ähnliches Verhalten der Cluster auf den beiden verschiedenen Substraten hin. Dies entspricht auch den Beobachtungen von Eberhard et al., die Pt_N -Cluster mit $N = 1 - 6$ auf Si -Wafern mit natürlicher Oxidschicht und amorphem Kohlenstoff untersuchen. Für Pt_1 wird auf Si/SiO_2 eine Bindungsenergie von etwa 73,2 eV beobachtet. Für Pt_3 sinkt diese auf etwa 72,7 eV und für Pt_6 auf etwa 72,6 eV ab. Für Pt_1 auf amorphem Kohlenstoff wird eine Bindungsenergie von 72,9 eV, für Pt_3 von 72,6 eV und für Pt_5 von etwa 72,5 eV beobachtet. [72] Watanaabe und Isomura beschreiben für Pt_N -Cluster mit $N = 1 - 7$ auf TiO_2 ebenfalls eine

Abnahme der Bindungsenergie mit steigender Clustergröße. Hier zeigt das Atom eine Bindungsenergie von etwas oberhalb 72 eV. Für Pt_3 liegt diese leicht unterhalb von 72 eV und für Pt_6 bei etwa 71,6 eV. [11] Die Bindungsenergien unterscheiden sich zwischen HOPG, Si/SiO_2 und TiO_2 in Folge der unterschiedlichen chemischen Umgebung und resultieren damit aus einem Ausgangszustandseffekt. Letztlich wird jedoch für alle Substrate ein sehr ähnliches Verhalten der Bindungsenergie der Pt_N -Cluster in Abhängigkeit von der Clustergröße beobachtet.

Im Falle der hier untersuchten Au_N -Cluster konnte dahingegen nur eine sehr geringe Abnahme der $Au4f_{7/2}$ -Bindungsenergien mit zunehmender Clustergröße beobachtet werden. Im Gegensatz dazu finden Peters et al. eine deutlich stärkere Abhängigkeit. [75] In einem weiten Bereich der Clustergröße wird eine lineare Abhängigkeit der Clustergröße vom inversen Clusterradius beobachtet. Da die Bindungsenergien sich jedoch weniger stark verändern, als dies für einen freien Cluster zu erwarten wäre, gehen die Autoren von einer Kompensation des Endzustandeffekts durch einen Ladungstransfer vom Substrat in den Cluster aus. Aus diesem extra-atomaren Relaxationsprozess schließen sie zusammen mit der beobachteten asymmetrischen Peakform (Hochenergieflanke), dass das betrachtete System Au_N -Cluster auf Si/SiO_2 eine ausgeprägte Wechselwirkung zwischen Clustern und Substrat zeigt, die einer Chemisorption ähnelt.

Letztlich bleibt jedoch unklar, warum die hier gemessenen Bindungsenergien deutlich von den von Peters et al. ermittelten Werten abweichen und eine deutlich schwächere Abhängigkeit von der Clustergröße gefunden wird. Eine mögliche Erklärung wären Unterschiede hinsichtlich der verwendeten Si -Wafer, der Oxidschichten und der Probenpräparation. Solche Unterschiede können letztlich zu unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen Cluster und Substrat führen. Zu beachten ist auch, dass die von Peters et al. deponierten Cluster mit Energien unterhalb von 1 eV pro Atom deponiert wurden. Die in dieser Arbeit deponierten Cluster weisen hingegen teilweise eine höhere kinetische Energie auf, auch wenn die Deposition ohne zusätzliche Einschlagsenergie erfolgte. Dies könnte zu einer verstärkten Wechselwirkung mit dem Substrat führen und sich so deutlich auf die Bindungsenergie auswirken. So könnten durch den Einschlag der Cluster beispielsweise Defekte entstehen. Martinez et al. beschreiben anhand von Dichtefunktionalrechnungen, dass an solchen Defekte beispielsweise Au -Atome fester gebunden werden als an eine defektfreie Oberfläche. [121]

Die gezeigten Ergebnisse unterstreichen, dass das Substrat einen Einfluss auf die resultierenden Bindungsenergien der Photoelektronen hat. Dieser ist jedoch im hier gezeigten Falle der Pt_N -Cluster nicht so stark, dass die Cluster auf den verschiedenen Substraten gänzlich andere Verhalten hinsichtlich der Abhängigkeit der Bin-

dungsenergie von der Clustergröße zeigen würden. Die Änderung der Clusterspezies durch die Deposition von Au_N -Clustern, führt jedoch zu einem deutlich anderen Verhalten, wobei unklar bleibt, warum sich die in dieser Arbeit untersuchten Cluster in ihrem Verhalten vom in der Literatur berichteten unterscheiden.

4.4 Zusammenfassende Betrachtung

Die gezeigten Ergebnisse hinsichtlich der XPS-Untersuchung an geträgerten Clustern zeigen deutlich, dass das wesentliche Ziel dieser Arbeit erreicht wurde. Mit dem konstruierten Versuchsaufbau ist es möglich, massenselektiert Cluster auf Oberflächen zu deponieren. Die erzielten Clusterströme im pA bis nA Bereich erlauben eine schnelle Deposition von $1 \cdot 10^{13}$ Clustern pro cm^2 innerhalb von 10-60 Minuten unter UHV-Bedingungen. Darüber hinaus konnte mittels XPS gezeigt werden, dass die Cluster intakt bleiben und beim Auftreffen auf die Oberfläche nicht zerstört werden, solange keine hohen Einschlagsenergien gewählt werden. Die studierten Pt_N -Cluster zeigen eindeutig eine Variation der Bindungsenergie mit der Clustergröße. Bei Clustern, die mit erhöhter Einschlagsenergie deponiert werden, wird der zuvor beobachtete Größeneffekt auf HOPG teilweise gelöst, sodass annähernd größenunabhängige Bindungsenergien resultieren. Dies verdeutlicht die stärkere Wechselwirkung mit dem Substrat, könnte aber ebenfalls auch auf eine Fragmentierung im Verlauf der Deposition hindeuten. Letztlich lässt sich jedoch festhalten, dass es mit der aufgebauten Apparatur möglich ist, massenselektierte, intakte Cluster zu deponieren und dabei die Einschlagsenergie zu kontrollieren.



5 Zusammenfassung & Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Aufbau und die Funktionsweise einer Molekularstrahlapparatur im Hoch- und Ultrahochvakuumbereich zur Erzeugung und Deposition massenselektierter Metallcluster vorgestellt. Neben der Konstruktion des Herzstücks der Apparatur, der Magentronsputterquelle, welche im Rahmen dieser Arbeit neu aufgebaut wurde, wurde besonders der Fokus auf den Einfluss verschiedenster Betriebsparameter der Quelle und der sich anschließenden Ionenoptik gelegt. So konnte gezeigt werden, wie sich beispielsweise die Gasflüsse der Quelle auf die Größenverteilung der Cluster auswirken. Letztlich konnten für alle untersuchten Parameter Richtlinien beziehungsweise Faustformeln abgeleitet werden, die bei der Durchführung eines Depositionsexperiments als Grundlage für die Optimierung des beobachteten Clusterstroms dienen können.

Dabei zeigte sich, dass neben den Betriebsparametern der Quelle auch die Einstellungen der Ionenoptik entscheidenden Einfluss auf die an der Depositionsposition messbaren Ionenströme der Cluster haben. Die Transmission verschiedener Clustergrößen durch die ionenoptischen Bauteile erwies sich als stark von der Clustergröße abhängig, sodass für jeden einzelnen Cluster im Experiment letztlich optimale Syntheseparameter in der Quelle und darüber hinaus geeignete Einstellungen der Ionenoptik gefunden werden müssen.

Als eines der Hauptprobleme des gezeigten Aufbaus erwies sich die Homogenität der deponierten Proben. Mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie und Rastertunnelmikroskopie konnten Clusterverteilungen auf der Oberfläche erhalten werden, welche erste Hinweise auf die Inhomogenität der deponierten Proben lieferten. Darüber hinaus wurden erste Strahlprofile vorgestellt, die mit Hilfe einer *in-situ* Messsonde erhalten wurden. Die Untersuchung der drei beispielhaft aufgeführten Ionenoptikbauteile macht deutlich, welchen großen Einfluss diese auf die resultierenden Depositionsprofile haben. Damit wird klar, dass letztlich eine Maximierung des Clusterstroms nicht ausreichend ist, sondern auch die Homogenität des Clusterstrahls optimiert werden muss.

Hierzu wird zukünftig ein neuer Probenwagen eingesetzt, welcher mit einer in neun Segmente aufgeteilten Strommessplatte ausgestattet ist. Im Zuge der Clusterstroptimierung kann dabei auch die Homogenität des Strahlprofils überprüft und gegebenenfalls verbessert werden. Damit wird es möglich sein, den Einfluss ver-

schiedener ionenoptischer Bauteile auf das Strahlprofil direkt zu beobachten und letztlich besser zu verstehen.

Die gezeigten XPS-Daten machen deutlich, dass mit der aufgebauten Apparatur isolierte, massenselektierte Cluster erhalten werden können. Pt_N -, Au_N - und Ag_N -Cluster konnten dabei auf HOPG und Si/SiO_2 deponiert werden. Neben den elektronischen Eigenschaften der Cluster in Abhängigkeit ihrer Größe konnte dabei auch der Einfluss des Substrats und der Einschlagsenergie der Cluster untersucht werden. Im Detail wird dies anhand von Pt_N -Clustern deutlich. Cluster bis hin zu einer Größe von 24 Atomen wurden ohne zusätzliche Einschlagsenergie deponiert. Die Bindungsenergie der Photoelektronen sank mit steigender Clustergröße hin zu dem beim Festkörper beobachteten Wert. Trotzdem liegt die beobachtete Bindungsenergie auch im Falle des Pt_{24} -Clusters noch deutlich über dem Wert des Festkörpers. Die Cluster zeigen damit eine ausgeprägte Abhängigkeit der Bindungsenergie von der Clustergröße. Pt_N -Cluster, die mit zusätzlicher Einschlagsenergie deponiert wurden, zeigen dahingegen eine einheitliche Reduktion des Größeneffekts. Cluster bestehend aus 1-6 Atomen weisen alle in etwa die gleiche Bindungsenergie der Photoelektronen auf, was sich entweder auf eine Fragmentation der beiden größeren Cluster oder aber auf eine Implantation der Cluster zurückführen lässt, wodurch es zu einer Abschirmung des entstehenden positiv geladenen Lochs nach der Photoionisation durch das HOPG kommt. Eine solche Situation wird auch bei den implantierten Ag_N -Clustern auf HOPG beobachtet. Letztlich bleibt jedoch in beiden Fällen offen, welchen Einfluss die Implantation auf die Lage des Ausgangszustandes hat und wie sich dies auf die Bindungsenergie der Photoelektronen auswirkt. Festzuhalten ist jedoch, dass sich der Ausgangszustand in einer im Vergleich zum Festkörper erhöhten Bindungsenergie der Photoelektronen der Ag_N - und Pt_N -Cluster zeigt.

Anhand der Auftragung der $Pt4f_{7/2}$ -Bindungsenergien gegen den inversen Cluster-radius wird darüber hinaus deutlich, dass sich die Cluster nur bedingt wie eine isolierte metallische Kugel verhalten. Die Wechselwirkung mit dem Substrat wird durch den Wert des Parameters α erfasst. Dieser liegt hier bei $\alpha = 0,29$, was deutlich unter dem Wert für eine metallische Kugel ohne Interaktion mit dem Substrat ($\alpha = 0,5$) liegt und damit auf eine vorhandene Wechselwirkung zwischen Cluster und Oberfläche hindeutet. [75] Auch die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Au_N -Cluster auf Si/SiO_2 zeigen eine kleine Verschiebung der $Au4f_{7/2}$ -Bindungsenergien hin zu niedrigeren Werten mit steigender Clustergröße. Auch hier konnten offensichtlich intakte Cluster deponiert werden. Die Variation der Bindungsenergie mit der Clustergröße ist hier jedoch deutlich schwächer ausgeprägt, als dies bei den Pt_N -Clustern auf HOPG der Fall ist. Dieser Effekt scheint dabei jedoch nicht auf das geänderte Substrat zurückzuführen zu sein, sondern vielmehr auf die Clusterspezies selbst.

Deutlich wird dies anhand der ebenfalls studierten Pt_N -Cluster, welche auf HOPG und Si/SiO_2 ähnliche größenabhängige Bindungsenergie in Übereinstimmung mit Literaturdaten zeigen.

Mit Hilfe der XPS-Messungen ließ sich im Rahmen dieser Arbeit zeigen, dass isolierte Cluster in ausreichend kurzer Zeit deponiert werden können, welche darüberhinaus ihre Identität beziehungsweise Größe beibehalten und nicht fragmentieren. Daneben konnten erste Anwendungsfelder geträgerter Cluster aufgezeigt werden. So wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Joachim Klett Pt_N -Cluster auf HOPG, Indium-Zinn-Oxid (ITO) und Si/SiO_2 hinsichtlich der Adsorption und Dissoziation von Wasser mittels Synchrotron-XPS untersucht. [120,122] Hierbei zeigt HOPG in Kombination mit den Clustern lediglich eine Adsorption von Wasser bei kryogenen Bedingungen. Dagegen wird auf ITO und auf Si/SiO_2 zusätzlich zur Adsorption des Wassers auch eine Dissoziation und die Bildung von hydroxylierten Oberflächen beobachtet, welche durch die Anwesenheit der Pt_N -Cluster stabilisiert werden. Solche Experimente heben hervor, wie wichtig die einzelnen Komponenten (Oberfläche, Schutzschichten, Cluster) eines Gesamtsystems sind, wenn diese in Studien im Bereich der Katalyse eingesetzt werden sollen. Die hier durchgeführten Experimente, welche im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms 1613 - Solar H₂ durchgeführt wurden, dienen letztlich dazu, die katalytischen Prozesse der photochemischen Wasserspaltung besser zu verstehen und zu optimieren.

All diese Punkte ermöglichen es als Fazit dieser Arbeit festzuhalten, dass eine funktionierenden Molekularstrahlapparatur aufgebaut wurde. Diese erlaubt in Zukunft die Deposition von massenselektierten Clustern aus verschiedensten Materialien auf unterschiedlichen Substraten. Damit steht eine Apparatur zur Verfügung, die Proben mit deponierten Clustern für viele Forschungszweige zur Verfügung stellen kann. Zugänglich ist dabei theoretisch der Massenbereich bis 16000 m/z, was im Falle von Platin 82 Atomen entspricht. Zukünftig kann die Apparatur alternativ mit einem anderen Quadrupolmassenfilter betrieben werden, welcher nur den Massenbereich bis 4000 m/z abdeckt, dafür aber die dreifache Transmission besitzt, sodass hohe Bedeckungsgrade in noch kürzerer Zeit erzielt werden können. Je nach gewünschter Anwendung kann der entsprechende Quadrupol ausgewählt werden. Die aufgezeigten Probleme hinsichtlich der Inhomogenität des Strahlprofils und der Deposition sind darüber hinaus mit dem bereits erwähnten segmentierten Probenwagen zu lösen, sodass Unsicherheiten hinsichtlich der exakten Bedeckung einer Probe möglicherweise vollständig beseitigt werden können. Sobald homogene Proben erhalten werden, sollten die clustergrößenabhängigen Messungen der Bindungsenergie der Photoelektronen auch in Abhängigkeit von der Bedeckung der Proben wiederholt werden. Nur so können Wechselwirkungen zwischen den

Clustern erkannt werden, welche ansonsten die Messergebnisse verfälschen können. Eine ausreichende Homogenität der Proben ebnet gleichzeitig auch den Weg hin zu verlässlichen Ergebnissen bei Temperaturprogrammierten Desorptionsexperimenten. Zukünftig interessant wäre darüber hinaus der Nachweis der Cluster mittels Auger-Elektronenspektroskopie, die bereits im vorgestellten UHV-Depositionssystem integriert ist. Hier könnten Bedeckungsgrade überprüft und gegebenenfalls Clustergrößen identifiziert werden. Sofern nicht HOPG als Substrat verwendet wird, zeigen die XPS-Spektren oftmals Verunreinigungen mit Kohlenstoff. Hier sind zukünftig weitere Experimente nötig, um den Ursprung dieser Verunreinigungen herauszufinden. Eine mögliche Ursache wäre eine Kontamination durch Restgasmoleküle im Rahmen der Deposition und des Probentransfers, gerade an Luft. Darüber hinaus könnten Kohlenstoffverunreinigungen auch durch den Betrieb von Druckmessköpfen oder durch den Betrieb der Öldiffusionspumpe resultieren. Weiterhin wäre es sinnvoll den Basisdruck in der Apparatur vor allem an der Depositionsposition in den Bereich von 10^{-9} mbar zu senken. Dieser liegt momentan im Bereich von 10^{-7} mbar, sodass durch eine weitere Druckreduzierung eine Kontamination über große Depositionszeiträume verringert werden kann.

Nichtsdestotrotz lässt sich abschließend sagen, dass die aufgebaute Apparatur ein leistungsfähiges Werkzeug darstellt, mit dem unterschiedliche Clustergrößenbereiche mit sehr hohen Transmissionen auf Trägermaterialien aufgebracht werden können. Dies erlaubt die Herstellung von Proben, die für viele in der Einleitung erwähnten Forschungszweige von großem Interesse sein können.

6 Literaturverzeichnis

- [1] C. Binns, Surf. Sci. Rep. **44**, 1 (2001).
- [2] V. N. Popok, I. Barke, E. E. B. Campbell und K.-H. Meiwes-Broer, Surf. Sci. Rep. **66**, 347 (2011).
- [3] U. Heiz und W. D. Schneider, J. Phys. D **33**, R85 (2000).
- [4] W. A. de Heer, Rev. Mod. Phys. **65**, 611 (1993).
- [5] H. Haberland, *Clusters of Atoms an Molecules I*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1995.
- [6] T. Bernhardt, Int. J. Mass Spectrom. **243**, 1 (2005).
- [7] C. R. Henry, Surf. Sci. Rep. **31**, 231 (1998).
- [8] S. Vajda und M. G. White, ACS Catalysis **5**, 7152 (2015).
- [9] Y. Watanabe, Sci. Technol. Adv. Mat. **15**, 1 (2014).
- [10] S. Lee, C. Fan, T. Wu und S. L. Anderson, J. Am. Chem. Soc. **126**, 5682 (2004).
- [11] Y. Watanabe und N. Isomura, J. Vac. Sci. Technol. A **27**, 1153 (2009).
- [12] S. Bonanni, K. Ait-Mansour, H. Brune und W. Harbich, ACS Catalysis **1**, 385 (2011).
- [13] S. Bonanni, K. Ait-Mansour, W. Harbich und H. Brune, J. Am. Chem. Soc. **134**, 3445 (2012).
- [14] W. E. Kaden, W. A. Kunkel, M. D. Kane, F. S. Roberts und S. L. Anderson, J. Am. Chem. Soc. **132**, 13097 (2010).
- [15] U. Heiz, A. Sanchez, S. Abbet und W.-D. Schneider, J. Am. Chem. Soc. **121**, 3214 (1999).
- [16] U. Heiz, A. Sanchez, S. Abbet und W.-D. Schneider, Chem. Phys. **262**, 189 (2000).
- [17] K. Judai, S. Abbet, A. S. Wörz, M. A. Röttgen und U. Heiz, Int. J. Mass Spectrom. **229**, 99 (2003).

-
- [18] M. Röttgen, S. Abbet, K. Judai, J. Antonietti, A. Wörz, M. Arenz, C. Henry und U. Heiz, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 9635 (2007).
- [19] B. Yoon, U. Landman, V. Habibpour, C. Harding, S. Kunz, U. Heiz, M. Moseler und M. Walter, *J. Phys. Chem. C* **116**, 9594 (2012).
- [20] L. Molina, S. Lee, K. Sell, G. Barcaro, A. Fortunelli, B. Lee, S. Seifert, R. Winans, J. Elam und M. Pellin, *Catal. Today* **160**, 116 (2011).
- [21] S. Abbet, A. Sanchez, U. Heiz, W.-D. Schneider, A. M. Ferrari, G. Pacchioni und N. Rosch, *Surf. Sci.* **454**, 984 (2000).
- [22] S. Abbet, A. Sanchez, U. Heiz, W.-D. Schneider, A. M. Ferrari, G. Pacchioni und N. Rösch, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 3453 (2000).
- [23] M. Haruta, *Catal. Today* **36**, 153 (1997).
- [24] F. F. Schweinberger et al., *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 13262 (2013).
- [25] F. J. Perez-Alonso, D. N. McCarthy, A. Nierhoff, P. Hernandez-Fernandez, C. Strebel, I. E. L. Stephens, J. H. Nielsen und I. Chorkendorff, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 4641 (2012).
- [26] M. Nesselberger et al., *Nat. Mater.* **12**, 919 (2013).
- [27] S. Proch, M. Wirth, H. S. White und S. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **8**, 3073 (2013).
- [28] M. Berr et al., *Nano Lett.* **12**, 5903 (2012).
- [29] A. Mathew und T. Pradeep, *Part. Part. Syst. Charact.* **31**, 1017 (2014).
- [30] C. Leung, C. Xirouchaki, N. Berovic und R. E. Palmer, *Adv. Mater.* **16**, 223 (2004).
- [31] J. Collins, C. Xirouchaki, R. E. Palmer, J. Heath und C. Jones, *Appl. Surf. Sci.* **226**, 197 (2004).
- [32] A. Ito, M. Shinkai, H. Honda und T. Kobayashi, *J. Biosci. Bioeng.* **100**, 1 (2005).
- [33] S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset und E. Duguet, *J. Mater. Chem.* **14**, 2161 (2004).
- [34] S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, P. Veverka, G. Goglio, A. Demourgues, J. Portier, E. Pollert und E. Duguet, *Prog. Solid State Chem.* **34**, 237 (2006).

-
- [35] S. Prabhu und E. K. Poulouse, Int. Nano Lett. **2**, 32 (2012).
- [36] W. Eberhardt, Surf. Sci. **500**, 242 (2002).
- [37] H.-J. Freund, Surf. Sci. **500**, 271 (2002).
- [38] H. Ditlbacher, J. R. Krenn, B. Lamprecht, A. Leitner und F. R. Aussenegg, Opt. Lett. **25**, 563 (2000).
- [39] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko und C. J. O'Connor, Chem. Rev. **104**, 3893 (2004).
- [40] J. D. A. III und R. G. Finke, J. Mol. Catal. A **145**, 1 (1999).
- [41] J. Eastoe, M. J. Hollamby und L. Hudson, Adv. Colloid Interfac. **128-130**, 5 (2006).
- [42] M.-C. Daniel und D. Astruc, Chem. Rev. **104**, 293 (2004).
- [43] K. W. Kolasinski, *Surface Science*, John Wiley & Sons, Ltd, 2009.
- [44] H. Haberland, M. Karrais, M. Mall und Y. Thurner, J. Vac. Sci. Technol. A **10**, 3266 (1992).
- [45] H. Haberland, M. Mall, M. Moseler, Y. Qiang, T. Reiners und Y. Thurner, J. Vac. Sci. Technol. A **12**, 2925 (1994).
- [46] J. Thornton, J. Vac. Sci. Technol. **15**, 171 (1978).
- [47] C. Yin, *Deposition and Characterization of Size-Selected Metal Clusters*, Dissertation, Albert-Ludwig-Universität Freiburg, 2007.
- [48] B. Smirnov, Phys. Usp. **46**, 589 (2003).
- [49] H. Hartmann, V. Popok, I. Barke, V. von Oeynhausen und K. Meiwes-Broer, Rev. Sci. Instrum. **83**, 073304 (2012).
- [50] V. Straňák, S. Block, S. Drache, Z. Hubička, C. A. Helm, L. Jastrabík, M. Tichý und R. Hippler, Surf. Coat. Tech. **205**, 2755 (2011).
- [51] S. Pratontep, S. J. Carroll, C. Xirouchaki, M. Streun und R. E. Palmer, Rev. Sci. Instrum. **76**, 045103 (2005).
- [52] A. Majumdar, D. Köpp, M. Ganeva, D. Datta, S. Bhattacharyya und R. Hippler, Rev. Sci. Instrum. **80**, 095103 (2009).
- [53] S. Peters, S. Peredkov, B. Balkaya, N. Ferretti, A. Savci, A. Vollmer, M. Neeb und W. Eberhardt, Rev. Sci. Instrum. **80**, 125106 (2009).

-
- [54] C. Yin, E. Tyo, K. Kuchta, B. von Issendorff und S. Vajda, J. Chem. Phys. **140**, 174201 (2014).
- [55] A. Adams und F. Read, J. Phys. E **5**, 150 (1972).
- [56] J. C. Vickermann, *Surface Analysis: The principal techniques*, John Wiley & Sons, Ltd, 1999.
- [57] W. Paul, H. P. Reinhard und U. von Zahn, Z. Phys. **152**, 143 (1958).
- [58] P. Dawson, Int. J. Mass Spectrom. Ion Physics **14**, 317 (1974).
- [59] J. E. Campana, Int. J. Mass Spectrom. Ion Physics **33**, 101 (1980).
- [60] P. E. Miller und M. B. Denton, J. Chem. Educ. **63**, 617 (1986).
- [61] R. Alayan, L. Arnaud, A. Bourgey, M. Broyer, E. Cottancin, J. R. Huntzinger, J. Lermé, J. Vialle, M. Pellarin und G. Guiraud, Rev. Sci. Instrum. **75**, 2461 (2004).
- [62] H. D. Zeman, Rev. Sci. Instrum. **48**, 1079 (1977).
- [63] U. Heiz und E. L. Bullock, J. Mater. Chem. **14**, 564 (2004).
- [64] G. K. Wertheim, Z. Phys. D **12**, 319 (1989).
- [65] V. D. Borman, M. A. Pushkin, V. N. Tronin und V. I. Troyan, J. Exp. Theor. Phys. **110**, 1005 (2010).
- [66] J. H. Thomas, J. Vac. Sci. Technol. A **3**, 1921 (1985).
- [67] P. J. Cumpson und M. P. Seah, Surf. Interface Anal. **25**, 430 (1997).
- [68] M. P. Seah, Surf. Interface Anal. **44**, 1353 (2012).
- [69] D. C. Lim, R. Dietsche, M. Bubek, T. Ketterer, G. Ganteför und Y. D. Kim, Chem. Phys. Lett. **439**, 364 (2007).
- [70] Y. Kitsudo, A. Iwamoto, H. Matsumoto, K. Mitsuhara, T. Nishimura, M. Takizawa, T. Akita, Y. Maeda und Y. Kido, Surf. Sci. **603**, 2108 (2009).
- [71] W. Eberhardt, P. Fayet, D. M. Cox, Z. Fu, A. Kaldor, R. Sherwood und D. Sondericker, Phys. Scripta **41**, 892 (1990).
- [72] W. Eberhardt, P. Fayet, D. M. Cox, Z. Fu, A. Kaldor, R. Sherwood und D. Sondericker, Phys. Rev. Lett. **64**, 780 (1990).
- [73] G. Zhang, D. Yang und E. Sacher, J. Phys. Chem. C **111**, 565 (2007).

-
- [74] D.-Q. Yang, G.-X. Zhang, E. Sacher, M. Jose-Yacamán und N. Elizondo, *J. Phys. Chem. B* **110**, 8348 (2006).
- [75] S. Peters, S. Peredkov, M. Neeb, W. Eberhardt und M. Al-Hada, *Surf. Sci.* **608**, 129 (2013).
- [76] I. Lopez-Salido, D. Lim und Y. Kim, *Surf. Sci.* **588**, 6 (2005).
- [77] M. G. Mason, *Phys. Rev. B* **27**, 748 (1983).
- [78] P. H. Citrin und G. K. Wertheim, *Phys. Rev. B* **27**, 3176 (1983).
- [79] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, Cambridge University Press, 1998.
- [80] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982).
- [81] J. Tersoff und D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **31**, 805 (1985).
- [82] E. Glanz, K. Sattler und J. Clarke, *Surf. Sci.* **219**, 33 (1989).
- [83] R. M. Nielsen, S. Murphy, C. Strebel, M. Johansson, J. H. Nielsen und I. Chorkendorff, *Surf. Sci.* **603**, 3420 (2009).
- [84] D. Klyachko und D. M. Chen, *Surf. Sci.* **446**, 98 (2000).
- [85] M. Tsukada, K. Kobayashi und N. Isshiki, *Surf. Sci.* **242**, 12 (1991).
- [86] D. Keller, *Surf. Sci.* **253**, 353 (1991).
- [87] H. Hövel, T. Becker, A. Bettac, B. Reihl, M. Tschudy und E. Williams, *J. Appl. Phys.* **81**, 154 (1997).
- [88] T. Hihara und K. Sumiyama, *J. Vac. Sci. Technol. B* **17**, 1923 (1999).
- [89] P. Pfau, K. Sattler, J. Mühlbach, R. Pflaum und E. Recknagel, *J. Phys. F* **12**, 2131 (1982).
- [90] M. Goto, J. Murakami, Y. Tai, K. Yoshimura, K. Igarashi und S. Tanemura, *Z. Phys. D* **40**, 115 (1997).
- [91] H. Mizuseki, Y. Jin, Y. Kawazoe und L. T. Wille, *Appl. Phys. A* **73**, 731 (2001).
- [92] C. Brechignac, P. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, A. Masson und J. P. Roux, *Z. Phys. D* **19**, 195 (1991).
- [93] M. Ganeva, A. V. Pipa und R. Hippler, *Surf. Coat. Tech.* **213**, 41 (2012).

-
- [94] A. Rai, A. Mutzke, G. Bandelow, R. Schneider, M. Ganeva, A. V. Pipa und R. Hippler, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **316**, 6 (2013).
- [95] I. M. Goldby, L. Kuipers, B. von Issendorff und R. E. Palmer, Appl. Phys. Lett. **69**, 2819 (1996).
- [96] M. Al-Hada, S. Peters, S. Peredkov, M. Neeb und W. Eberhardt, Surf. Sci. **639**, 43 (2015).
- [97] C. Xirouchaki und R. E. Palmer, Vacuum **66**, 167 (2002).
- [98] F. Yin, C. Xirouchaki, Q. Guo und R. E. Palmer, Adv. Mater. **17**, 731 (2005).
- [99] S. J. Carroll, S. Pratontep, M. Streun, R. E. Palmer, S. Hobday und R. Smith, J. Chem. Phys. **113**, 7723 (2000).
- [100] S. J. Carroll, S. Hall, R. E. Palmer und R. Smith, Phys. Rev. Lett. **81**, 3715 (1998).
- [101] S. Pratontep, P. Preece, C. Xirouchaki und R. E. Palmer, Phys. Rev. Lett. **90**, 055503 (2003).
- [102] S. Gibilisco, M. D. Vece, S. Palomba, G. Faraci und R. E. Palmer, J. Chem. Phys. **125**, 084704 (2006).
- [103] M. D. Vece, S. Palomba und R. E. Palmer, Phys. Rev. B **72**, 073407 (2005).
- [104] G. K. Wertheim, S. B. DiCenzo und D. N. E. Buchanan, Phys. Rev. B **33**, 5384 (1986).
- [105] I. Lopez-Salido, D. Lim, R. Dietsche, N. Bertram und Y. Kim, J. Phys. Chem. B **110**, 1128 (2006).
- [106] G. F. Ndlovu, W. D. Roos, Z. M. Wang, J. K. Asante, M. F. Mashapa, C. J. Jafta, B. W. Mwakikunga und K. T. Hillie, Nanoscale Res. Lett. **7**, 173 (2012).
- [107] R. Dietsche, D. Lim, M. Bubek, I. Lopez-Salido, G. Ganteför und Y. Kim, Appl. Phys. A **90**, 395 (2008).
- [108] J. F. Moulder, W. F. Strickle, P. E. Sobol und K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics, Inc., 1995.
- [109] A. F. Hollemann, N. Wiberg und E. Wiberg, Walter de Gruyter & Co., Berlin, New York (1985).
- [110] D.-Q. Yang und E. Sacher, Appl. Surf. Sci. **195**, 187 (2002).

-
- [111] F. S. Roberts, S. L. Anderson, A. C. Reber und S. N. Khanna, J. Phys. Chem. C **119**, 6033 (2015).
- [112] G. Moretti, Surf. Sci. **618**, 3 (2013).
- [113] J. Rivière, J. Crossley und G. Moretti, Surf. Interface Anal. **14** (1989).
- [114] G. Hohlneicher und H. Plum, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **37**, 209 (1987).
- [115] C. D. Wagner, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **47**, 283 (1988).
- [116] J. Klett, *Interface-engineering and catalyst optimization for solar water splitting*, Dissertation, TU Darmstadt, 2016.
- [117] M. Seidl und J. P. Perdew, Phys. Rev. B **50**, 5744 (1994).
- [118] J. P. Perdew, Phys. Rev. B **37**, 6175 (1988).
- [119] P. S. Bagus, E. S. Ilton und C. J. Nelin, Surf. Sci. Rep. **68**, 273 (2013).
- [120] J. Klett, B. Elger, S. Krähling, B. Kaiser, W. Jägermann und R. Schäfer, Appl. Surf. Sci. (**in press**), doi:10.1016/j.apsusc.2016.03.041.
- [121] U. Martinez, L. Giordano und G. Pacchioni, J. Phys. Chem. B **110** (2016).
- [122] J. Klett, S. Krähling, B. Elger, R. Schäfer, B. Kaiser und W. Jägermann, Z. Phys. Chem. **228**, 503 (2014).



7 Anhang

7.1 Umrechnungstabelle Massendurchflussregler

Die folgende Tabelle erlaubt die Umrechnung der Prozentangaben der Argon- und Helium-Flüsse in Standardkubikzentimeter pro Minute (sccm).

Tabelle 7.1: Umrechnung der Argon- und Helium-Flüsse von Prozent in Standardkubikzentimeter pro Minute.

$\dot{V}_{Ar,He} / \%$	$\dot{V}_{Ar} / \text{sccm}$	$\dot{V}_{He} / \text{sccm}$
0	0,0	0,0
5	8,6	27,9
10	17,2	55,8
15	25,8	83,7
20	34,4	111,7
25	43,0	139,6
30	51,6	167,5
35	60,2	195,4
40	68,8	223,3
45	77,4	251,2
50	86,0	279,1
55	94,6	307,1
60	103,2	335,0
65	111,8	362,9
70	120,4	390,8
75	129,0	418,7
80	137,6	446,6
85	146,2	474,6
90	154,8	502,5
95	163,4	530,4
100	172,0	558,3

7.2 Depositionsparameter

7.2.1 Ag_N auf HOPG

Tabelle 7.2: Parametersatz zur Deposition von Ag_1 .

L_{agg}	=	4,15 cm	$U_{Skimmer}$	=	0 V
\dot{V}_{Ar}	=	13,0 %	U_{Linse1}	=	40 V
\dot{V}_{He}	=	4,0 %	$U_{QMS-Eingang}$	=	-11 V
P	=	20 W	$U_{QMS-Vor-/Nachfilter}$	=	-186,2 V
T	≈	-165 °C	$U_{QMS-Vorspannung}$	=	-134 V
			$U_{QMS-Ausgang}$	=	-650 V
			U_{Linse2}	=	-274 V
			U_{Linse3}	=	-61 V
			$U_{QID-Eingangsplatte}$	=	-328 V
			$U_{QID-Ein-/Ausgangslinse}$	=	-200 V
			$U_{QID-Elektroden}$	=	-305 V
			$U_{QID-Gehäuse}$	=	-300 V
			$U_{QID-Ausgangsplatte}$	=	0 V

Tabelle 7.3: Parametersatz zur Deposition von Ag_3 .

L_{agg}	=	4,8 cm	$U_{Skimmer}$	=	0 V
\dot{V}_{Ar}	=	13,1 %	U_{Linse1}	=	40 V
\dot{V}_{He}	=	4,0 %	$U_{QMS-Eingang}$	=	-11 V
P	=	20 W	$U_{QMS-Vor-/Nachfilter}$	=	-186,2 V
T	≈	-164 °C	$U_{QMS-Vorspannung}$	=	-134 V
			$U_{QMS-Ausgang}$	=	-650 V
			U_{Linse2}	=	-274 V
			U_{Linse3}	=	-61 V
			$U_{QID-Eingangsplatte}$	=	-328 V
			$U_{QID-Ein-/Ausgangslinse}$	=	-200 V
			$U_{QID-Elektroden}$	=	-305 V
			$U_{QID-Gehäuse}$	=	-300 V
			$U_{QID-Ausgangsplatte}$	=	0 V

Tabelle 7.4: Parametersatz zur Deposition von Ag_6 .

L_{agg}	=	5,08 cm	U_{Skimmer}	=	0 V
\dot{V}_{Ar}	=	13,0 %	U_{Linse1}	=	40 V
\dot{V}_{He}	=	1,6 %	$U_{\text{QMS-Eingang}}$	=	-8 V
P	=	20 W	$U_{\text{QMS-Vor-/Nachfilter}}$	=	-175,7 V
T	\approx	-174 °C	$U_{\text{QMS-Vorspannung}}$	=	-160 V
			$U_{\text{QMS-Ausgang}}$	=	-650 V
			U_{Linse2}	=	-306 V
			U_{Linse3}	=	-58 V
			$U_{\text{QID-Eingangsplatte}}$	=	-328 V
			$U_{\text{QID-Ein-/Ausgangslinse}}$	=	-210 V
			$U_{\text{QID-Elektroden}}$	=	-305 V
			$U_{\text{QID-Gehäuse}}$	=	-305 V
			$U_{\text{QID-Ausgangsplatte}}$	=	0 V

7.2.2 Pt_N auf HOPG

Tabelle 7.5: Parametersatz zur Deposition von Pt_1 .

L_{agg}	=	4,1 cm	$U_{Skimmer}$	=	6,8 V
\dot{V}_{Ar}	=	18,8 %	U_{Linse1}	=	42,85 V
\dot{V}_{He}	=	10,8 %	$U_{QMS-Eingang}$	=	-11 V
P	=	18 W	$U_{QMS-Vor-/Nachfilter}$	=	-140 V
T	≈	-180 °C	$U_{QMS-Vorspannung}$	=	-180 V
			$U_{QMS-Ausgang}$	=	-513,5 V
			U_{Linse2}	=	-421 V
			U_{Linse3}	=	-50,2 V
			$U_{QID-Eingangsplatte}$	=	-315 V
			$U_{QID-Ein-/Ausgangslinse}$	=	-220 V
			$U_{QID-Elektroden}$	=	-319 V
			$U_{QID-Gehäuse}$	=	-319 V
			$U_{QID-Ausgangsplatte}$	=	0 V

Tabelle 7.6: Parametersatz zur Deposition von Pt_3 .

L_{agg}	=	4,6 cm	$U_{Skimmer}$	=	6,8 V
\dot{V}_{Ar}	=	18,8 %	U_{Linse1}	=	42,85 V
\dot{V}_{He}	=	10,8 %	$U_{QMS-Eingang}$	=	-7 V
P	=	18 W	$U_{QMS-Vor-/Nachfilter}$	=	-140 V
T	≈	-170 °C	$U_{QMS-Vorspannung}$	=	-196 V
			$U_{QMS-Ausgang}$	=	-513,5 V
			U_{Linse2}	=	-420 V
			U_{Linse3}	=	-49,2 V
			$U_{QID-Eingangsplatte}$	=	-315 V
			$U_{QID-Ein-/Ausgangslinse}$	=	-220 V
			$U_{QID-Elektroden}$	=	-319 V
			$U_{QID-Gehäuse}$	=	-319 V
			$U_{QID-Ausgangsplatte}$	=	0 V

Tabelle 7.7: Parametersatz zur Deposition von Pt_6 .

L_{agg}	=	5,15 cm	$U_{Skimmer}$	=	6,2 V
\dot{V}_{Ar}	=	17,3 %	U_{Linse1}	=	42,95 V
\dot{V}_{He}	=	12,4 %	$U_{QMS-Eingang}$	=	0 V
P	=	18 W	$U_{QMS-Vor-/Nachfilter}$	=	-140 V
T	≈	-170 °C	$U_{QMS-Vorspannung}$	=	-196 V
			$U_{QMS-Ausgang}$	=	-650 V
			U_{Linse2}	=	-334 V
			U_{Linse3}	=	-48,2 V
			$U_{QID-Eingangsplatte}$	=	-315 V
			$U_{QID-Ein-/Ausgangslinse}$	=	-220 V
			$U_{QID-Elektroden}$	=	-319 V
			$U_{QID-Gehäuse}$	=	-319 V
			$U_{QID-Ausgangsplatte}$	=	0 V

Tabelle 7.8: Parametersatz zur Deposition von Pt_{12} .

L_{agg}	=	6,35 cm	$U_{Skimmer}$	=	2,2 V
\dot{V}_{Ar}	=	16,7 %	U_{Linse1}	=	11,9 V
\dot{V}_{He}	=	0 %	$U_{QMS-Eingang}$	=	0 V
P	=	14 W	$U_{QMS-Vor-/Nachfilter}$	=	-299 V
T	≈	-187 °C	$U_{QMS-Vorspannung}$	=	-184,8 V
			$U_{QMS-Ausgang}$	=	-650 V
			U_{Linse2}	=	-330 V
			U_{Linse3}	=	-41 V
			$U_{QID-Eingangsplatte}$	=	-319 V
			$U_{QID-Ein-/Ausgangslinse}$	=	-259 V
			$U_{QID-Elektroden}$	=	-319 V
			$U_{QID-Gehäuse}$	=	-319 V
			$U_{QID-Ausgangsplatte}$	=	-319 V

Tabelle 7.9: Parametersatz zur Deposition von Pt_{24} .

L_{agg}	=	7,9 cm	$U_{Skimmer}$	=	0 V
\dot{V}_{Ar}	=	16,6 %	U_{Linse1}	=	16,7 V
\dot{V}_{He}	=	8,8 %	$U_{QMS-Eingang}$	=	0 V
P	=	21 W	$U_{QMS-Vor-/Nachfilter}$	=	-319 V
T	≈	-187 °C	$U_{QMS-Vorspannung}$	=	-148,8 V
			$U_{QMS-Ausgang}$	=	-650 V
			U_{Linse2}	=	-438 V
			U_{Linse3}	=	-41 V
			$U_{QID-Eingangsplatte}$	=	-319 V
			$U_{QID-Ein-/Ausgangslinse}$	=	-289 V
			$U_{QID-Elektroden}$	=	-319 V
			$U_{QID-Gehäuse}$	=	-319 V
			$U_{QID-Ausgangsplatte}$	=	-319 V

Tabelle 7.10: Parametersatz zur Deposition von Pt_1 mit zusätzlicher Einschlagsenergie.

L_{agg}	=	4,4 cm	$U_{Skimmer}$	=	5,6 V
\dot{V}_{Ar}	=	17,3 %	U_{Linse1}	=	42,4 V
\dot{V}_{He}	=	5,7 %	$U_{QMS-Eingang}$	=	-4 V
P	=	18 W	$U_{QMS-Vor-/Nachfilter}$	=	-185,9 V
T	≈	-176 °C	$U_{QMS-Vorspannung}$	=	-88 V
			$U_{QMS-Ausgang}$	=	-650 V
			U_{Linse2}	=	-371 V
			U_{Linse3}	=	-56,3 V
			$U_{QID-Eingangsplatte}$	=	-328 V
			$U_{QID-Ein-/Ausgangslinse}$	=	-195,1 V
			$U_{QID-Elektroden}$	=	-319 V
			$U_{QID-Gehäuse}$	=	-319 V
			$U_{QID-Ausgangsplatte}$	=	0 V

Tabelle 7.11: Parametersatz zur Deposition von Pt_3 mit zusätzlicher Einschlagsenergie.

L_{agg}	=	5,2 cm	$U_{Skimmer}$	=	5,6 V
\dot{V}_{Ar}	=	17,3 %	U_{Linse1}	=	42,4 V
\dot{V}_{He}	=	5,7 %	$U_{QMS-Eingang}$	=	-4 V
P	=	18 W	$U_{QMS-Vor-/Nachfilter}$	=	-185,9 V
T	≈	-177 °C	$U_{QMS-Vorspannung}$	=	-88 V
			$U_{QMS-Ausgang}$	=	-650 V
			U_{Linse2}	=	-371 V
			U_{Linse3}	=	-56,3 V
			$U_{QID-Eingangsplatte}$	=	-328 V
			$U_{QID-Ein-/Ausgangslinse}$	=	-195,1 V
			$U_{QID-Elektroden}$	=	-319 V
			$U_{QID-Gehäuse}$	=	-319 V
			$U_{QID-Ausgangsplatte}$	=	0 V

Tabelle 7.12: Parametersatz zur Deposition von Pt_6 mit zusätzlicher Einschlagsenergie.

L_{agg}	=	5,6 cm	$U_{Skimmer}$	=	5,0 V
\dot{V}_{Ar}	=	18,9 %	U_{Linse1}	=	42,4 V
\dot{V}_{He}	=	5,8 %	$U_{QMS-Eingang}$	=	-4 V
P	=	18 W	$U_{QMS-Vor-/Nachfilter}$	=	-185,9 V
T	≈	-175 °C	$U_{QMS-Vorspannung}$	=	-197,6 V
			$U_{QMS-Ausgang}$	=	-650 V
			U_{Linse2}	=	-371 V
			U_{Linse3}	=	-56,3 V
			$U_{QID-Eingangsplatte}$	=	-328 V
			$U_{QID-Ein-/Ausgangslinse}$	=	-195,1 V
			$U_{QID-Elektroden}$	=	-319 V
			$U_{QID-Gehäuse}$	=	-319 V
			$U_{QID-Ausgangsplatte}$	=	0 V

7.2.3 Au_N auf Si/SiO_2

Tabelle 7.13: Parametersatz zur Deposition von Au_1 .

L_{agg}	=	3,35 cm	$U_{Skimmer}$	=	2,4 V
\dot{V}_{Ar}	=	15,5 %	U_{Linse1}	=	46,15 V
\dot{V}_{He}	=	6,3 %	$U_{QMS-Eingang}$	=	0 V
P	=	13 W	$U_{QMS-Vor-/Nachfilter}$	=	-200 V
T	≈	-187 °C	$U_{QMS-Vorspannung}$	=	-199,2 V
			$U_{QMS-Ausgang}$	=	-650 V
			U_{Linse2}	=	-189 V
			U_{Linse3}	=	-58 V
			$U_{QID-Eingangsplatte}$	=	-328 V
			$U_{QID-Ein-/Ausgangslinse}$	=	-290 V
			$U_{QID-Elektroden}$	=	-320 V
			$U_{QID-Gehäuse}$	=	-320 V
			$U_{QID-Ausgangsplatte}$	=	0 V

Tabelle 7.14: Parametersatz zur Deposition von Au_3 .

L_{agg}	=	3,85 cm	$U_{Skimmer}$	=	2,4 V
\dot{V}_{Ar}	=	15,5 %	U_{Linse1}	=	46,15 V
\dot{V}_{He}	=	6,4 %	$U_{QMS-Eingang}$	=	-1,5 V
P	=	13 W	$U_{QMS-Vor-/Nachfilter}$	=	-200 V
T	≈	-187 °C	$U_{QMS-Vorspannung}$	=	-194,8 V
			$U_{QMS-Ausgang}$	=	-650 V
			U_{Linse2}	=	-189 V
			U_{Linse3}	=	-56 V
			$U_{QID-Eingangsplatte}$	=	-328 V
			$U_{QID-Ein-/Ausgangslinse}$	=	-290 V
			$U_{QID-Elektroden}$	=	-320 V
			$U_{QID-Gehäuse}$	=	-320 V
			$U_{QID-Ausgangsplatte}$	=	0 V

Tabelle 7.15: Parametersatz zur Deposition von Au_9 .

L_{agg}	=	4,95 cm	$U_{Skimmer}$	=	2,4 V
\dot{V}_{Ar}	=	15,8 %	U_{Linse1}	=	46,15 V
\dot{V}_{He}	=	5,3 %	$U_{QMS-Eingang}$	=	-2 V
P	=	13 W	$U_{QMS-Vor-/Nachfilter}$	=	-200 V
T	≈	-187 °C	$U_{QMS-Vorspannung}$	=	-199,6 V
			$U_{QMS-Ausgang}$	=	-650 V
			U_{Linse2}	=	-189 V
			U_{Linse3}	=	-55 V
			$U_{QID-Eingangsplatte}$	=	-328 V
			$U_{QID-Ein-/Ausgangslinse}$	=	-290 V
			$U_{QID-Elektroden}$	=	-320 V
			$U_{QID-Gehäuse}$	=	-320 V
			$U_{QID-Ausgangsplatte}$	=	0 V

7.2.4 Pt_N auf Si/SiO_2

Tabelle 7.16: Parametersatz zur Deposition von Pt_1 .

L_{agg}	=	4,7 cm	$U_{Skimmer}$	=	4,8 V
\dot{V}_{Ar}	=	14,4 %	U_{Linse1}	=	45,15 V
\dot{V}_{He}	=	6,1 %	$U_{QMS-Eingang}$	=	-4 V
P	=	18 W	$U_{QMS-Vor-/Nachfilter}$	=	-201 V
T	≈	-190 °C	$U_{QMS-Vorspannung}$	=	-172,4 V
			$U_{QMS-Ausgang}$	=	-650 V
			U_{Linse2}	=	-338 V
			U_{Linse3}	=	-59,9 V
			$U_{QID-Eingangsplatte}$	=	-328 V
			$U_{QID-Ein-/Ausgangslinse}$	=	-242,1 V
			$U_{QID-Elektroden}$	=	-319 V
			$U_{QID-Gehäuse}$	=	-319 V
			$U_{QID-Ausgangsplatte}$	=	0 V

Tabelle 7.17: Parametersatz zur Deposition von Pt_5 .

L_{agg}	=	4,8 cm	$U_{Skimmer}$	=	-3 V
\dot{V}_{Ar}	=	18,0 %	U_{Linse1}	=	52,4 V
\dot{V}_{He}	=	0 %	$U_{QMS-Eingang}$	=	-24 V
P	=	17 W	$U_{QMS-Vor-/Nachfilter}$	=	-189 V
T	=	gekühlt	$U_{QMS-Vorspannung}$	=	-200 V
			$U_{QMS-Ausgang}$	=	-650 V
			U_{Linse2}	=	-820 V
			U_{Linse3}	=	-36,1 V
			$U_{QID-Eingangsplatte}$	=	-319 V
			$U_{QID-Eingangslinse}$	=	-218 V
			$U_{QID-Ausgangslinse}$	=	-319 V
			$U_{QID-Elektroden}$	=	-319 V
			$U_{QID-Gehäuse}$	=	-319 V
			$U_{QID-Ausgangsplatte}$	=	-300 V

Tabelle 7.18: Parametersatz zur Deposition von Pt_6 .

L_{agg}	=	5,2 cm	$U_{Skimmer}$	=	-3,9 V
\dot{V}_{Ar}	=	18,7 %	U_{Linse1}	=	50,1 V
\dot{V}_{He}	=	0 %	$U_{QMS-Eingang}$	=	-24 V
P	=	16 W	$U_{QMS-Vor-/Nachfilter}$	=	-239 V
T	=	gekühlt	$U_{QMS-Vorspannung}$	=	-198 V
			$U_{QMS-Ausgang}$	=	-650 V
			U_{Linse2}	=	-486 V
			U_{Linse3}	=	-35,6 V
			$U_{QID-Eingangsplatte}$	=	-319 V
			$U_{QID-Eingangslinse}$	=	-258 V
			$U_{QID-Ausgangslinse}$	=	-319 V
			$U_{QID-Elektroden}$	=	-319 V
			$U_{QID-Gehäuse}$	=	-319 V
			$U_{QID-Ausgangsplatte}$	=	-310 V

Stephan Krähling

10.05.2016

Nibelungenstraße 23 A
64584 Biebesheim

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Stephan Krähling

Stephan Krähling

10.05.2016

Nibelungenstraße 23 A
64584 Biebesheim

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Stephan Krähling

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name:	Stephan Krähling
Geburtsdatum/-ort:	11.01.1987 / Rüsselsheim

Schulbildung

1993-1997	Grundschule Crumstadt, Riedstadt
1997-2006	Gymnasium Gernsheim, Gernsheim

Studium & Promotion

Oktober 2006 – September 2009	Chemiestudium an der Technischen Universität Darmstadt, Abschluss: Bachelor of Science
Mai-Juli 2009	Bachelor-Thesis unter der Leitung von Prof. Dr. Rolf Schäfer
Dezember 2009	Preisträger der Dr.-Anton-Keller-Stiftung
Oktober 2009 – September 2010	Promotionsvorbereitungsstudium des Promotionskollegs Chemie an der Technischen Universität Darmstadt
November 2010 – Juli 2016	Promotion unter der Leitung von Prof. Dr. Rolf Schäfer / Promotionsstudium
Juni 2011	Master-Abschluss im Rahmen des Promotionskollegs Chemie an der Technischen Universität Darmstadt (M.Sc. Chemie für exzellente Studierende)

Stipendium

Oktober 2011 – September 2013	Stipendium des Fonds der chemischen Industrie
-------------------------------	---

Biebesheim, 10.05.2016